

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349634

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C08F 10/06

C08F 4/642

(21)Application number : 10-157179

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 05.06.1998

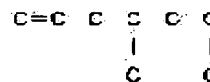
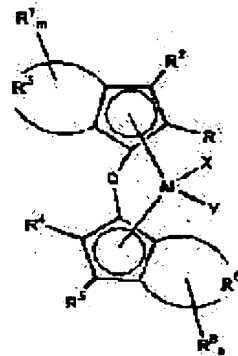
(72)Inventor : MORI TERUO  
SUGANO TOSHIHIKO  
KASHIMOTO MASAMI

## (54) PROPYLENE POLYMER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a propylene polymer having isotactic regularity enough to retain rigidity and heat resistance, wherein the rate of meso-racemic-racemic-meso bonded parts of a sequence composed of five head-to-tail bonded propylene units, the weight-average molecular weight, and the total of 2,1- and 3,1-different bonds are specified.

**SOLUTION:** Propylene is polymerized in the presence of a polymerization catalyst comprising (A) a transition metal compound of formula I, (B) an aluminumoxy compound, at least one substance selected among an ionic compound which reacts with component A to form a cation, or the like and optionally, a microparticulate support and an organoaluminum compound to obtain a polymer in which the rate of meso-racemic-racemic-meso bonds of a sequence of five head-to-tail bonded propylene units is 9 mol.% or below as measured by C-NMR, either terminal of the propylene polymer contains a 1-propenyl group of formula II, the weight-average molecular weight is 1,000-1,000,000, and the total of 2,1- and 3,1-different bonds is 0.1 mol.% or below.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The propylene polymer characterized by satisfying the following conditions (A), (B), (C), and (D). (A) The rate of the meso-racemic-racemic-meso chain of the propylene unit 5 chain section which consists of a head to tail linkage measured by  $^{13}\text{C}$ -NMR is less than [ 9 mol % ],

(B) プロピレン重合体の片方の末端が  $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$  で示される 1



- propenyl -- a radical -- containing -- things -- ( $-\text{C}-$ ) -- gel permeation chromatography (GPC) -- having measured -- weight average molecular weight --  $M_w$  -- 1,000 - 1,000,000 -- the range -- it is -- things -- ( $-\text{D}-$ ) -- two -- one - and -- one -- three - different species -- association -- the sum total -- less than [ 0.1 mol % ] -- it is .

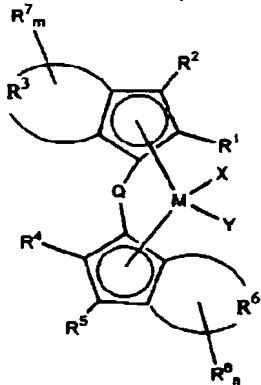
[Claim 2] The propylene polymer characterized by the propylene polymer which satisfies the following conditions (A), (B), (C), and (D), and has an end propenyl radical coming to contain 35% or more to the propylene polymer which has an end iso butenyl group. (A) The rate of the meso-racemic-racemic-meso chain of the propylene unit 5 chain section which consists of a head to tail linkage measured by  $^{13}\text{C}$ -NMR is less than [ 9 mol % ],

(B) プロピレン重合体の片方の末端が  $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$  で示される 1



- propenyl -- a radical -- containing -- things -- ( $-\text{C}-$ ) -- gel permeation chromatography (GPC) -- having measured -- weight average molecular weight --  $M_w$  -- 1,000 - 1,000,000 -- the range -- it is -- things -- ( $-\text{D}-$ ) -- two -- one - and -- one -- three - different species -- association -- the sum total -- less than [ 0.1 mol % ] -- it is .

[Claim 3] The following indispensable catalyst component (A) and (B). The transition-metals compound catalyst (component B) aluminum oxy compound expressed with the propylene polymer catalyst (component A) following general formula [I] according to claim 1 obtained with the catalyst for alpha olefin polymerizations which contains an arbitration component (C) and/or an arbitration component (D) if needed, The ionicity compound which it reacts with a component (A) and can change a component (A) into a cation, Lewis acid, the ion-exchange nature stratified compound except silicate, and inorganic silicate -- since -- the matter arbitration (component C) particle support arbitration component (D) organoaluminium compound more than a kind chosen from the becoming group [\*\* 1]



[I]

(R1, R2, R4, and R5 are a hydrogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-10, or the silicon content hydrocarbon group of carbon numbers 1-18 independently among a general formula [I], respectively, and R3 and R6 show independently the divalent saturation or the divalent unsaturated hydrocarbon radical of carbon numbers 3-10 which forms the condensed ring to the five membered ring which it combines, respectively.) R7 and R8 The hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 or the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, an

oxygen content hydrocarbon, a nitrogen content hydrocarbon, and a phosphorus content hydrocarbon are shown independently, respectively. m and n show the integer of 0-20 independently, respectively. The hydrocarbon group of at least one carbon numbers 1-20 with which Q combines two five membered rings, The halogenated hydrocarbon radical of a carbon number 1 - 20 \*\*, an oxygen content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, The alkylene group which has a phosphorus content hydrocarbon group, or the hydrocarbon group of at least one carbon numbers 1-20, The halogenated hydrocarbon radical of a carbon number 1 - 20 \*\*, an oxygen content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, The germirene group which has the silylene radical which has a phosphorus content hydrocarbon group or the hydrocarbon group of at least one carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of a carbon number 1 - 20 \*\*, an oxygen content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, and a phosphorus content hydrocarbon group is shown. X and Y show a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, the oxygen content hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the amino group, and the nitrogen content hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 independently, respectively, and M shows the periodic table 3 - 6 group transition metals.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Isotactic triad fraction of this invention is high, and it relates to the new propylene polymer which has the end structure of the amount of specification. In detail, it is related with the isotactic propylene polymer which has a vinyl group at the end. It can use as macromere which has the stereoregularity in which a polymerization is possible by Ziegler-Natta catalyst, and also the polymer of this invention can be used by denaturalizing an end as polypropylene which has the special function excellent in a compatibilizer, an adhesive property, paintwork, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The description of excelling in rigidity, thermal resistance, a moldability, transparency, and chemical resistance attracts attention, and the propylene polymer is widely used for various applications, such as various charges of industrial lumber, various containers, daily needs, a film, and fiber. In order that the conventional propylene polymer may adjust molecular weight, the end serves as a saturated hydrocarbon radical using hydrogen in many cases. On the other hand, although the stereoregularity propylene polymer of low molecular weight came to be obtained with the advent of a metallocene catalyst, since the end has the iso butenyl structure by beta hydrogen drawing, it is not suitable for utilization as macromere to olefin polymerization catalysts, such as Ziegler-Natta catalyst and a metallocene catalyst.

[0003] On the other hand, if bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride is used, generation of the low-grade polymer which has an end vinyl group is reported. (JP, 8-109214, A official report) However, since the polymer obtained by this catalyst system is a liquefied low-grade polymer with low molecular weight and it is the propylene polymer of atactic structure without stereoregularity, development of the propylene polymer which is obtained by only the rigid and heat-resistant low polymer, but has the isotactic stereoregularity used general-purpose, and moreover has an end vinyl group is desired.

[0004]

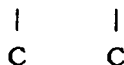
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is a propylene polymer with which an end has vinyl structure by the usual olefin polymerization catalyst so that a polymerization may be possible, and as a result of inquiring for the purpose of the creation of the propylene polymer which has the isotactic regularity of extent which moreover holds rigidity and thermal resistance, it is found out.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in view of such a situation, and it is based on the knowledge that the polymerization nature to an olefin catalyst is expected while isotactic triad fraction is high and the propylene polymer which has the description of the following conditions (A), (B), (C), and (D) for the purpose of offering the new propylene polymer which has specific end structure is excellent in rigidity, thermal resistance, a moldability, and gloss.

[0006] Therefore, the propylene polymer by this invention is characterized by satisfying the following conditions (A), (B), (C), and (D). (A) The rate of the meso-racemic-racemic-meso chain of the propylene unit 5 chain section which consists of a head to tail linkage measured by  $^{13}\text{C}$ -NMR is less than [ 9 mol % ].

(B) プロピレン重合体の片方の末端が  $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$  で示される 1



- propenyl - a radical - containing - things - ( -- C -- ) - gel permeation chromatography (GPC) - having measured - weight average molecular weight -  $M_w$  - 1,000 - 1,000,000 - the range - it is - things - ( -- D - ) - two - one - and - one - three - different species - association - the sum total - less than [ 0.1 mol % ] - it is .

[0007]

[Embodiment of the Invention] the rate of the meso-racemic-racemic-meso chain of the propylene unit 5 chain section which consists of a head to tail linkage which measured the propylene polymer by <propylene polymer> this invention by  $^{13}\text{C}$ -NMR - less than [ 9 mol % ] - it is as follows [ 7.5 mol % ] preferably. In addition, the following [ a meso-racemic-racemic-meso chain ] mrrm is written.

[0008] Here, the measuring method of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is as follows. The  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum was measured by

the proton perfect decoupling method at 130 degrees C, after making it dissolve thoroughly in the solvent which added deuteration benzene about 0.5ml which is a lock solvent about a 50-500mg sample at o-dichlorobenzene about 2.0ml in the sample tubing for measurement for 10mmphiNMR. Waltz 16 was used for decoupling. A Measuring condition is flip angle-type 65degree and pulse-separation 5T1. The above (value of the longest [1/T] among the spin lattice relaxation time of a methyl group) was chosen. It sets to a propylene polymer and is T1 of a methylene group and a methine group. Since it is shorter than a methyl group, in this Measuring condition, recovery of magnetization of all carbon is 99% or more. In the observation frequency, digital resolution used 0.008 ppm or less (AKUIJISSHON time amount [ Namely, setting to observation frequency 125MH. ] 1 seconds or more) using 124MHz or more.

[0009] The head to tail linkage of the chemical shift was carried out, the methyl group of the 3rd unit eye of propylene unit 5 chain with the same direction of branching of a methyl group was set up as 21.8 ppm, and the chemical shift of other carbon signals was based on this. On these criteria, the signal based on the methyl group of the 2nd unit eye in the propylene unit 5 chain shown by PPPPP (mrrrr) and PPPPP (mrrrr) in the range of 21.44-22.10 ppm The signal based on the methyl group of the 2nd unit eye in the propylene unit 5 chain shown by PPPPP (mrrrr) in the range of 20.94-21.14 ppm The signal based on the methyl group of the 2nd unit eye in the propylene unit 5 chain shown by PPPPP (mrrrr) appears in the range of 19.70-20.04 ppm. Here, the upper limit of [mrrrr] which shows the rate of PPPPP (mrrrr) of the propylene unit 5 chain section is shown by the following formula. As for the polymer of this invention, it is the conditions (A) of invention that [mrrrr] is 7.5% or less preferably 9% or less.

[0010]

[Equation 1]

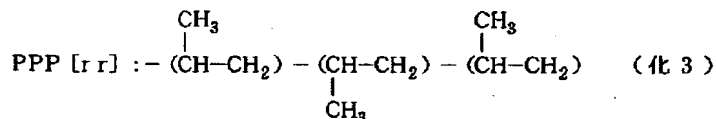
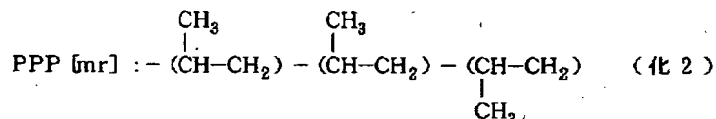
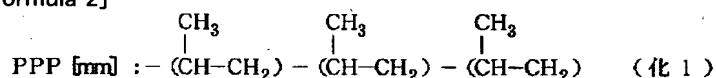
[mrrrr] = I(mrrrr) / {I(mrrrr) + I(mrrrr) + I(mrrrr) + I(mrrrr) - I(2 1)} (formula 1)

I(2 1) = (1/4) {A\*\* + A\*\* + A\*\* + A\*\*} (formula 2)

[0011] this (formula 1) -- setting, I(mrrrr), I(mrrrr), I(mrrrr), and I(mrrrr) are the integral values of a signal based on the methyl group of the 2nd unit eye in each propylene unit 5 chain. A\*\* of a formula (2), A\*\*, A\*\*, and A\*\* are 42.3 ppm, 38.6 ppm, 36.0pp(s), and the integral values of a 35.9 ppm signal originating in a substructure (I), respectively. In addition, the structure and the substructure of m or r are shown by the degree type.

[0012]

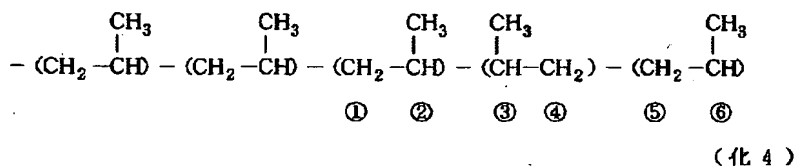
[Formula 2]



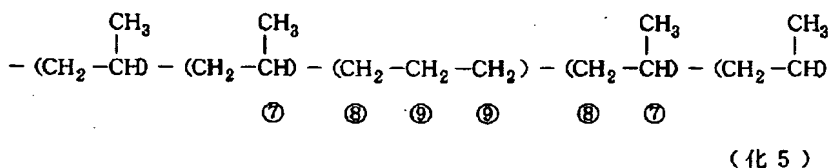
[0013]

[Formula 3]

構造 (I)



構造 (II)



[0014] A propylene polymer may have the structure which insertion of a propylene reversed as shown as the above-

mentioned structure (I) and structure (II) besides association of mm and mr. The location irregularity which generates such a substructure at the time of the polymerization of a propylene polymer is considered to be the cause. A propylene monomer is usually 2 and 1-insertion, or 1 and 3 rarely, although a methylene side is 1 and 2-insertion combined the core bar group side in a catalyst. - It may insert. The monomer by which the polymerization was carried out by 2 and 1-insertion forms the location irregular unit expressed with the substructure (I) set in a polymer chain (\*\* 4). Moreover, the monomer by which the polymerization was carried out by 1 and 3-insertion forms the location irregular unit expressed with the substructure (II) set in a polymer chain (\*\* 5).

[0015] mm molar fraction in all the polymers chain of the propylene polymer concerning this invention is expressed with the following formula. By the way, in the substructure (II), the methyl group has disappeared by one piece as a result of 1 and 3-insertion. By the way, the descriptions that said substructure (I) in which the propylene polymer of this invention includes the location irregular unit based on 2 of propylene, 1-insertion and 1, and 3-insertion, and (II) are less than [ 0.1 mol % ] are conditions (D). The quantum of the numeric value of various definitions shall be carried out as follows.

[0016]

[Equation 2]

$$\text{mm(\%)} = \frac{\text{メチル基(21.1} \sim \text{21.8ppm)の面積} - 3 \times \frac{(A①+A②+A③+A④+A⑤+A⑥)}{6}}{\sum \text{ICH}_3 - 4 \times \frac{(A①+A②+A③+A④+A⑤+A⑥)}{6} - \frac{(A⑦+A⑧+A⑨)}{3}}$$

(式 3)

[0017] It sets at this ceremony and is sigmaICH3. The area of all methyl groups (19-22 ppm) is shown. Moreover, A\*\*, A\*\*, A\*\*, A\*\*, A\*\*, A\*\*, A\*\*, A\*\*, and A\*\* are 42.3 ppm, 35.9 ppm, 38.6 ppm, 30.6 ppm, 36.0 ppm, 31.5 ppm, 31.0 ppm, 37.2 ppm, and 27.4 ppm in area, respectively, and show the abundance ratio of the carbon shown in a substructure (I) and (II). Moreover, 2, 1 to all propylene insertion - The inserted propylene is 1 and 3 comparatively. - The rate of the inserted propylene is calculated by the following formula.

[0018]

[Equation 3]

$$\text{2,1-挿入割合(\%)} = \frac{(A①+A②+A③+A④+A⑤+A⑥)/6}{27 \sim 48\text{ppm の積分の和}} \times 1000 \times 1/5$$

(式 4)

$$\text{1,3-挿入割合(\%)} = \frac{(A⑦+A⑧+A⑨)/6}{27 \sim 48\text{ppm の積分の和}} \times 1000 \times 1/5$$

(式 5)

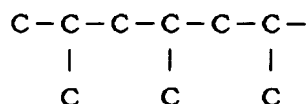
[0019] To alpha olefins other than a small amount of propylene (ethylene is included), for example, a propylene, although the propylene polymer by this invention is the homopolymer of a propylene substantially, as long as the conditions (A) about a propylene insertion gestalt and (B) are satisfied, it may be a copolymer with the alpha olefin of the amount to 6.0-mol %.

[0020] end structure — 13 C-NMR — and — It determines by 1 H-NMR. Although the structure of - (\*\* 13) is included in the homopolymer (\*\* 1) of a propylene and being got, 1-propenyl end (\*\* 11) can judge existence or nonexistence by 13 characteristic C-NMR signals, and delta115.5 (the 1st place), delta137.5 (the 2nd place) and delta41.5 (the 3rd place). The structure of each end is defined as follows.

[0021]

[Formula 4]

ジメチル末端

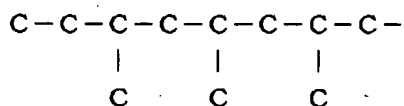


(化 6)

[0022]

[Formula 5]

エチル末端

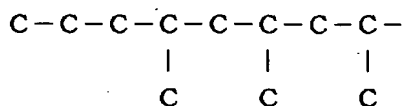


(化7)

[0023]

[Formula 6]

プロピル末端

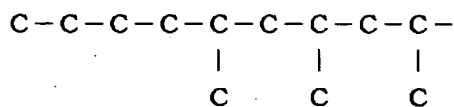


(化8)

[0024]

[Formula 7]

ブチル末端

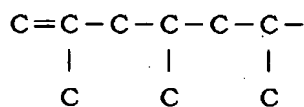


(化9)

[0025]

[Formula 8]

イソブテニル末端

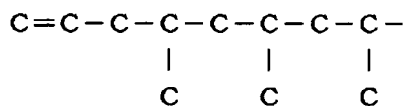


(化10)

[0026]

[Formula 9]

1-プロペニル末端

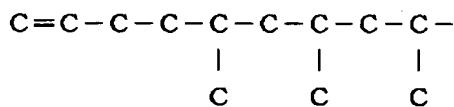


(化11)

[0027]

[Formula 10]

1-ブテニル末端

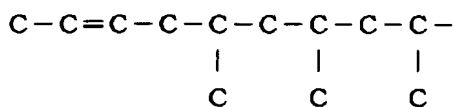


(化12)

[0028]

[Formula 11]

2-ブテニル末端

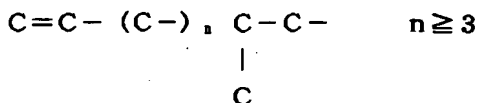


(化13)

[0029]

[Formula 12]

長鎖ビニル末端



(化14)

[0030] Under the present circumstances, attribution of the signal of the various ends by 13 C-NMR spectrum A

signal characteristic of 1-propenyl end (\*\* 11) delta 115.5 (the 1st place), It is delta137.5 (the 2nd place), delta41.5 (the 3rd place), and delta30.9 (the 4th place). A signal characteristic of an iso butenyl end (\*\* 10) delta 111.5 (the 1st place), It is delta144.7 (the 2nd place) and delta22.5 (2 place methyl). A signal characteristic of a propyl end (\*\* 8) It is delta14.4 (the 1st place), delta20.2 (the 2nd place), delta39.8 (the 3rd place), and delta30.7 (the 4th place), and signals characteristic of a dimethyl end (\*\* 6) are delta22.6 (the 1st place), delta23.7 (the 1st place), and delta25.9 (the 2nd place). Attribution of a signal with attribution of a signal with attribution of a signal characteristic of an iso butenyl end (\*\* 10) characteristic of a propyl end (\*\* 8) from reference 5 characteristic of a dimethyl end (\*\* 6) from reference 5 was performed from reference 6. Attribution of a signal characteristic of 1-propenyl end (\*\* 11) was performed from the comparison with the end signals delta115.4 (the 1st place), delta137.8 (the 2nd place), and delta41.3 (the 3rd place) of the similar structure compound 4-methyl-1-hexene which belongs by reference 1. It carried out by presuming the chemical shift of the distinction with 1-butenyl end (\*\* 12) of (\*\* 11) and similar structure, and a long-chain vinyl end (\*\* 14), and (\*\* 12) (\*\* 14) a characteristic signal from the chemical shift of the similar structure compound which belongs by reference 1. The signals characteristic of (\*\* 12) were presumed to be delta114.1 (the 1st place), delta139.3 (the 2nd place), and delta31.9 (the 3rd place), and were presumed to be the signals delta114.2 (the 1st place), delta139.1 (the 2nd place), and delta34.0 (the 3rd place) characteristic of a long-chain vinyl end (\*\* 14).

[0031] On the other hand By 1 H-NMR spectrum, the double bond hydrogen signal (delta5.84-5.74, delta5.02-4.96) of 1-propenyl end (\*\* 11) and the double bond hydrogen signal (delta4.78-4.66) of an iso butenyl end (\*\* 10) dissociate from other saturation hydrogen signals (delta2.60-0.40), and are observed. Attribution of a double bond hydrogen signal was performed from the spectrum of the analogue 1-decene which belongs by reference 7, and 2-methyl-1-

[0032] Mol% in the propylene unit of 1-propenyl end (\*\* 11) and an iso butenyl end (\*\* 10) [1-Pr-delta] and [i-Bu-delta] Based on 1 H-NMR integral value, it asked from the following formula.

[0033]

[Equation 4]

$$[1-Pr-\delta] = B^{**} / \{ (1/6) (B^{***} + B^{***} + B^{***} + B^{**}) \}$$

(Formula 6)

[0034]

[Equation 5]

$$[i-Bu-\delta] = (1/2) B^{**} / \{ (1/6) (B^{***} + B^{***} + B^{***} + B^{**}) \} \text{ (formula 7)}$$

[0035] In this formula, B\*\* is the integral value of the 2.60-0.40 ppm signal originating in saturation hydrogen, B\*\* is the integral value of a 5.84-5.74 ppm signal, B\*\* is the integral value of a 5.02-4.96 ppm signal, and B\*\* is the integral value of a 4.78-4.66 ppm signal. Mol% of 1-propenyl end in an olefin structural unit (\*\* 11), and an iso butenyl end (\*\* 10), [1-Pr-delta] db, and [i-Bu-delta] db Based on 1 H-NMR integral value, it asked from the following formula.

[0036]

[Equation 6]

$$[1-Pr-\delta] \text{ db} = B^{**} / \{ B^{***} + (1/2) (B^{***} + B^{**}) \} \text{ (formula 8)}$$

[0037]

[Equation 7]

$$[i-Bu-\delta] \text{ db} = (1/2) B^{**} / \{ B^{***} + (1/2) (B^{***} + B^{**}) \}$$

(Formula 9)

[0038] in addition, the polymer whose end of one side of this invention is 1-propenyl end (allyl compound end) (\*\* 11) — an iso butenyl end — receiving — at least — more than 35 mol % — existing is desirable. The reference relevant to NMR attribution is listed below.

1) Lindeman, L.P.; Adams, J.Q. Anal. Chem. 43(1971)1245 2) Couperus, P.A.; Clague, A.D.H.; Van Dongen, J.P.C.M. Org. Magn. Reson. 8(1976)

426 3) Zambelli, A.; Locatelli, P.; et al. Macromol. 13(1980)267-270 (2,1

4) Grassi, A.; Zambelli, A. Macromol. 21(1988)617-622 (1,3)

5) Zambelli, A. Macromol. 12(1979)154 n-propyl, 2-methylene-propenyl(vinylidene)

6) Zambelli, A. et al. Macromol. 15(1982)

211-212 dimethyl(i-propyl)

7) Aldrich Collection of NMR data [0039] The molecular weight of the propylene polymer of this invention is 1,000-1,000,000 in the weighted mean of GPC. desirable — 1,000-400,000 — further — desirable — 1,000-100,000 — it is 1,000-50,000 especially preferably. Although desirable molecular weight changes with applications, when using as macromere, 50,000 or less deal with it and a top is also desirable also as a role of branching.

[0040] The method of manufacturing the propylene polymer by <manufacture of propylene polymer> this invention will not be especially limited, if a copolymer with alpha olefin polymers other than the propylene homopolymer with which are satisfied of the above-mentioned physical properties, the ethylene not more than 6 mol %, or a propylene is given. A catalyst system suitable also in it to manufacture the polymer of this invention A catalyst component as been a metallocene catalyst, for example, shown below (A) : At least one sort of metallocene compounds chosen from the transition-metals compound mentioned later, Catalyst (Component B): A [(B)-1] aluminum oxy compound, the ionicity compound which it reacts with a [(B)-2] catalyst component (A), and can change a catalyst component (A) into a cation, or Lewis acid, [(B)-3]: — they are the ion-exchange nature stratified compound or the inorganic



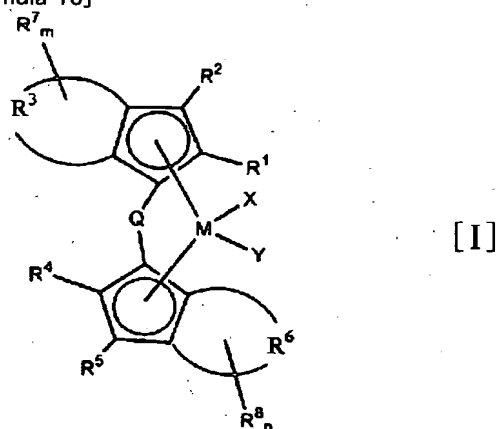
silicate except silicate, arbitration (component C):particle support, and/or the catalyst system that consists of an arbitration (component D):organoaluminium compound.

[0041] The polymer by this invention is obtained by carrying out copolymerization of the alpha olefins other than a polymerization or a propylene, ethylene, or a propylene for a propylene to the bottom of existence of said catalyst preferably.

[0042] <Catalyst component (A)> The example of the transition-metals compound of the catalyst component (A) which can offer the polymer of this invention is explained first. In addition, as long as the polymer of this invention is obtained, a catalyst component (A) is not limited to this instantiation, and arbitrary things cannot be overemphasized. The transition-metals compound by which a catalyst component (A) is expressed with the following general formula [I] is an example of representation.

[0043]

[Formula 13]



[0044] (R1, R2, R4, and R5 are a hydrogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-10, or the silicon content hydrocarbon group of carbon numbers 1-18 independently among a formula, respectively, and R3 and R6 show independently the divalent saturation or the divalent unsaturated hydrocarbon radical of carbon numbers 3-10 which forms the condensed ring to the five membered ring which it combines, respectively.) It is R3 preferably. And R6 At least one side is carbon numbers 5-10. Among these, R1 and R4 The hydrocarbon which has branching is desirable still more desirable, and a radical is an isopropyl group. R7 and R8 The hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 or the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, an oxygen content hydrocarbon, a nitrogen content hydrocarbon, and a phosphorus content hydrocarbon are shown independently, respectively. m and n show the integer of 0-20 independently, respectively. The hydrocarbon group of at least one carbon numbers 1-20 with which Q combines two five membered rings, The halogenated hydrocarbon radical of a carbon number 1 - 20 \*\*, an oxygen content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, The alkylene group which has a phosphorus content hydrocarbon group, or the hydrocarbon group of at least one carbon numbers 1-20, The halogenated hydrocarbon radical of a carbon number 1 - 20 \*\*, an oxygen content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, The germirene group which has the silylene radical which has a phosphorus content hydrocarbon group or the hydrocarbon group of at least one carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of a carbon number 1 - 20 \*\*, an oxygen content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, and a phosphorus content hydrocarbon group is shown. X and Y show a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, the oxygen content hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the amino group, and the nitrogen content hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 independently, respectively, and M shows the periodic table 3 - 6 group transition metals.

[0045] The transition-metals compound expressed with the general formula [I] concerning this invention is a substituent R1, and R2 and R3. The five membered ring ligand which it has, a substituent R4 and R5, and R6 The five membered ring ligand which it has contains an unsymmetrical compound and a symmetrical compound about the flat surface which contains M, X, and Y in the viewpoint of a relative position through Radical Q. however, in order to manufacture high activity, the amount of macromolecules, and a high-melting alpha olefin polymer A substituent R1, R2, and R3 The five membered ring ligand which it has, and a substituent R4, R5 and R6 The five membered ring ligand which it has sets in the viewpoint of a relative position through Radical Q. M, The compound which does not have the unsymmetrical two five membered ring ligand which will counter across M, X, and the flat surface to Y Include if it puts in another way in the relation between a stereo and a mirror image about this flat surface is used about the flat surface containing X and Y.

[0046] R1, R2, R4, and R5 As described above, they are a hydrogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-10, or the silicon content hydrocarbon group of carbon numbers 1-18 independently, respectively. further — detailed — R1, R2, R4, and R5 Independently, respectively A (b) hydrogen atom, the hydrocarbon group of the (b) carbon numbers 1-10, For example, methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, s-butyl, t-butyl, n-pentyl, n-hexyl, Alkyl groups, such as cyclo propyl, cyclopentyl, cyclohexyl, and methylcyclohexyl, Alkenyl radicals, such as

vinyl, propenyl, and cyclohexenyl, benzyl, Aryl alkenyl radicals, such as arylated alkyls, such as phenylethyl and phenylpropyl, and trans-styryl, Phenyl, tolyl, dimethylphenyl, ethyl phenyl, trimethyl phenyl, Aryl groups, such as alpha-naphthyl and beta-naphthyl, the silicon content hydrocarbon group of carbon numbers (Ha) 1-18, For example, trialkylsilyl groups, such as trimethylsilyl, triethyl silyl, and t-butyltrimethylsilyl, They are alkyl silyl alkyl groups, such as silyl (aryl (alkyl)) radicals, such as thoria reel silyl radicals, such as triphenyl silyl, and dimethylphenyl silyl, and screw (trimethylsilyl) methyl. among these — R1 and R4 \*\*\*\*\* — it is a hydrocarbon group to the carbon numbers 1-10, such as isopropyl, tert butyl, cyclo propyl, phenyl, and cyclopentyl, — desirable — R2 and R5 \*\*\*\*\* — a hydrogen atom is desirable.

[0047] R3 and R6 The divalent saturation or the divalent unsaturated hydrocarbon radical of carbon numbers 3-10 which forms the condensed ring to the five membered ring which it combines is shown independently, respectively. Therefore, the condensed ring concerned is five to 12 membered-ring. It is R3 preferably. And R6 At least one side forms the condensed ring which consists of seven to 12 membered-ring. Under the present circumstances, it is desirable that at least one of the condensed rings concerned is seven to 10 membered-ring, and it is still more desirable that both condensed rings concerned are seven to 10 membered-rings.

[0048] Such R3 and R6 It will be as follows if an example is illustrated. Trimethylene, tetramethylene, pentamethylene, hexamethylene, Divalent saturated hydrocarbon radicals, such as heptamethylene, pro PENIREN, 2-butenylene, 1, 3-swine JIENIREN, 1-pentenylene, 2-pentenylene, 1, 3-pen TAJIENIREN, 1, 4-pen TAJIENIREN, 1-hexa NIREN, 2-hexa NIREN, Divalent unsaturated hydrocarbon radicals, such as 3-hexa NIREN, 1, 3-hexa JIENIREN, 1, 4-hexa JIENIREN, 1, 5-hexa JIENIREN, 2, 4-hexa JIENIREN, 2, 5-hexa JIENIREN, 1 and 3, and 5-hexa TORINIREN, are mentioned. Pentamethylene, 1, 3-pen TAJIENIREN, 1, 4-pen TAJIENIREN, 1 and 3, and 5-hexa TORINIREN are [ among these ] desirable, and especially 1, 3-pen TAJIENIREN, 1, and 4-pen TAJIENIREN is desirable.

[0049] R7 and R8 The hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 or the halogenated hydrocarbon radical of a carbon number 1 - 20 \*\*, an oxygen content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, and a phosphorus content hydrocarbon group are shown independently, respectively. The hydrocarbon group of the (b) carbon numbers 1-20, for example, methyl, in more detail Ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, s-butyl, t-butyl, n-pentyl, n-hexyl, cyclo propyl, cyclopentyl, Alkyl groups, such as cyclohexyl and methylcyclohexyl, vinyl, propenyl, Arylated alkyls, such as alkenyl radicals, such as cyclohexenyl, benzyl, phenylethyl, and phenylpropyl, Aryl groups, such as aryl alkenyl radicals, such as trans-styryl, phenyl, tolyl, dimethylphenyl, ethyl phenyl, trimethyl phenyl, alpha-naphthyl, beta-naphthyl, ASENAFUCHIRENIRU, phenan TORENIRU, and anthracenyl, can be mentioned. The aryl group of the carbon numbers 6-20, such as the alkyl group of the carbon numbers 1-4, such as methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, s-butyl, t-butyl, and cyclo propyl, phenyl, tolyl, dimethylphenyl, ethyl phenyl, trimethyl phenyl, alpha-naphthyl, and beta-naphthyl, is [ among these ] desirable.

[0050] R7 and R8 As another radical, the halogenated hydrocarbon radical of the (b) carbon number 1 - 20 \*\*, an oxygen content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, and a phosphorus content hydrocarbon group are raised. As a halogen atom which constitutes a halogenated hydrocarbon radical, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom can be mentioned. When a fluorine atom is made into an example as for example, a halogen atom as a halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, a fluorine atom is the compound permuted by the location of the arbitration of the hydrocarbon group of the above-mentioned carbon numbers 1-20. Specifically Fluoro methyl, difluoromethyl, trifluoromethyl, Chloro methyl, dichloro methyl, TORIKURORO methyl, bromomethyl, Dibromo methyl, tribromomethyl, iodine methyl, 2 and 2, 2-trifluoro ethyl, 2, 2, 1, and 1-tetrafluoro ethyl, pentafluoro ethyl, PENTA chloro ethyl, Pentafluoro propyl, nona fluoro butyl, trifluoro vinyl, 1, and 1-difluorobenzyl, 1, 1 and 2, 2-tetrafluoro phenylethyl, o- Or m- or p-fluoro phenyl, o- Or m- or p-chlorophenyl, o- Or m- or p-BUROMO phenyl, 2, 4- Or 3 and 5- or 2, and 6- or 2, 5-difluoro phenyl, 2, 4- Or 3 and 5- or 2, and 6- or 2, 5-dichlorophenyl, 2, 4, 6-trifluoro phenyl, 2 and 4, 6-TORIKURORO phenyl, Pentafluorophenyl, pentachlorophenyl, 4-fluoro naphthyl, 4-chloro naphthyl, 2, 4-difluoro naphthyl, heptafluoro-alpha-naphthyl, hepta-chloro-alpha-naphthyl, o- Or m- or p-trifluoro methylphenyl, o- Or m- or p-TORIKURORO methylphenyl, 2, 4- Or 3 and 5- or 2, and 6- or 2, 5-G trifluoro methylphenyl, 2, 4- Or 3 and 5- or 2, and 6- or 2, 5-G TORIKURORO methylphenyl, 2 and 4, 6-Tori-trifluoro methylphenyl, 4-trifluoromethyl naphthyl, 4-TORIKURORO methyl naphthyl, 2, and 4-G trifluoromethyl naphthyl group etc. is mentioned. A fluorination hydrocarbon group or a chlorinated hydrocarbon radical is [ among these ] desirable, and especially o-, m-, p-fluoro phenyl group, o-, m-, p-chlorophenyl radical, o-, m-, or p-trifluoro methylphenyl radical is desirable. As an oxygen content hydrocarbon group, methoxy and ethoxy \*\* propoxy, phenoxy, ethoxyethyl, a furil, methoxypheny, a methyl-cellosolve radical, etc. are illustrated. Moreover, as a nitrogen content hydrocarbon group, dimethylamino, diethylamino, pyridyl, the indolyl, carbazoyl, dimethylamino phenyl, a quinolyl radical, etc. are illustrated. Moreover, dimethylphosphino, diphenylphosphino, a dimethylphosphino ethyl group, etc. are illustrated as a phosphorus content hydrocarbon group.

[0051] m and n show the integer of 0-20 independently, respectively. Preferably, m and n are 0-5. When m, n, or m and n both are the integers of 2-20 here, even when two or more radicals R7 (R8) are mutually the same, even if they differ, they are not cared about. Moreover, when m and n, are two or more, these radicals may connect and a new ring structure may be made. The hydrocarbon group of at least one carbon numbers 1-20 with which Q combines two five membered rings, The halogenated hydrocarbon radical of a carbon number 1 - 20 \*\*, an oxygen content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, The alkylene group which has a phosphorus content hydrocarbon group, or the hydrocarbon group of at least one carbon numbers 1-20, The halogenated hydrocarbon radical of a carbon number 1 - 20 \*\*, an oxygen content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, The germirene group which has the silylene radical which has a phosphorus content hydrocarbon

group or the hydrocarbon group of at least one carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of a carbon number 1 - 20 \*\*, an oxygen content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, and a phosphorus content hydrocarbon group is shown. As a bridge formation radical containing a hydrocarbon group, as an example of Q Methylene, methyl methylene, dimethyl methylene, 1, 2-ethylene, To 1, 3-trimethylene, 1, 4-tetramethylen, 1, and 2-cyclo, a xylene, To 1 and 4-cyclo, alkylene group; (methyl) (phenyl) methylene, such as a xylene, aryl alkylene group [ , such as diphenylmethylene, ]; -- silylene radical; -- methyl silylene -- Dimethyl silylene, diethyl silylene, JI (n-propyl) silylene, Alkyl silylene radicals, such as JI (i-propyl) silylene and JI (cyclohexyl) silylene, Methyl (phenyl) silylene, silylene (aryl (alkyl)) radical [ , such as methyl (tolyl) silylene, ]; -- aryl silylene radical [ , such as diphenyl silylene, ]; -- alkyl oligo silylene radical [ , such as tetramethyl disilylene, ]; -- germirene group; -- the hydrocarbon group of the above-mentioned divalent carbon numbers 1-20 alkyl germirene group; (alkyl) (aryl) which permuted the silicon of the silylene radical which it has by germanium -- germirene group; -- an aryl germirene group etc. can be mentioned. In these, the silylene radical which has the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, or the germirene group which has the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 is desirable, and an alkyl silylene radical, a silylene (aryl (alkyl)) radical, or especially an aryl silylene radical is desirable. As a halogen atom which constitutes a halogenated hydrocarbon radical, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom are mentioned. Specifically Methyl (fluoro methyl) methylene, methyl (difluoromethyl) methylene, Methyl methylene, methyl (4-fluoro phenyl) methylene, (Trifluoromethyl) Ditrifluoromethyl methylene, 1, 2-ditrifluoromethyl ethylene, Methyl silylene, methyl (chloro methyl) silylene, (Fluoro methyl) JI (chloro methyl) silylene, JI (trifluoromethyl) silylene, Methyl silylene, methyl (2-fluoro phenyl) silylene, (1, 1, and 1-trifluoro propyl) Methyl silylene, methyl (4-fluoro phenyl) silylene, (3-fluoro phenyl) Methyl silylene, methyl (3-chlorophenyl) silylene, (2-chlorophenyl) Methyl silylene, methyl (2-trifluoro methylphenyl) silylene, (4-chlorophenyl) Methyl silylene, methyl (3-trifluoro methylphenyl) silylene, (3-trifluoro methylphenyl) Methyl silylene, methyl (3, 5-difluoro phenyl) silylene, (4-trifluoro methylphenyl) Methyl silylene, ethyl (4-fluoro phenyl) silylene, (2, 4, 6-trifluoro phenyl) Ethyl silylene, silylene (chloro (4-fluoro phenyl) methyl), (4-chlorophenyl) JI (4-fluoro phenyl) silylene, JI (4-chlorophenyl) silylene, the germirene group that replaced the silicon of the above-mentioned silylene radical with germanium can be mentioned.

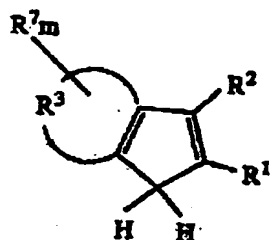
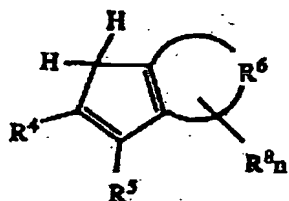
[0052] As a bridge formation radical which has an oxygen content hydrocarbon group, phenoxymethyl silylene, methoxy phenylmethyl silylene, ethoxyethyl methyl silylene, dimethoxy phenyl silylene, a diethoxy ethyl silylene radical, and various permutation germirene groups are illustrated. As a nitrogen content hydrocarbon-group content bridge formation radical, diethylaminoethyl methyl silylene, dimethylamino phenylmethyl silylene, dipyrindyl silylene, etc. are illustrated. As a phosphorus content hydrocarbon-group content bridge formation radical, diphenylphosphino ethyl methyl silylene, a screw (dimethylphosphino methyl) silylene radical, etc. are illustrated.

[0053] Independently X and Y, respectively A hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, The halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, the oxygen content hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, The amino group and the nitrogen content hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 are shown. Specifically A hydrogen atom; fluorine atom, Halogen atoms, such as a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom; said R7 and R8 The hydrocarbon group or halogenated hydrocarbon radical of the same carbon numbers 1-20; [ Methoxy, ] Alkoxy groups, such as ethoxy \*\*, propoxy, cyclo propoxy, and butoxy one, Ant ROKISHI radicals, such as phenoxy, methylphenoxy, dimethyl phenoxy, and naphthoxy one, Oxygen content hydrocarbon-group; amino group of the carbon numbers 1-20, such as aryl alkoxy groups, such as phenyl methoxy and naphthyl methoxy; Methylamino, Alkylamino radicals, such as dimethylamino, ethylamino, and diethylamino, The nitrogen content hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, such as amino groups (aryl (alkyl)), such as arylamino radicals, such as phenylamino and diphenylamino, and amino (phenyl (methyl)), can be mentioned. A hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and the nitrogen content hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 are desirable, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and the nitrogen content hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 are [ among these ] still more desirable, and a chlorine atom, a methyl group, i-butyl, a phenyl group, a dimethylamino radical, and a diethylamino radical are especially desirable.

[0054] M shows a periodic table 3 - 6 group transition metals, and is a zirconium and a hafnium preferably [ it is desirable and ] to 4 group transition metals of titanium, a zirconium, and a hafnium, and a pan. The transition-metals compound expressed with the general formula [I] concerning this invention is compoundable by the approach of pertinent arbitration about formation of a substituent thru/or association. The typical synthetic path is as follows. In addition, H2 Ra and H2 Rb show the following structures, respectively.

[0055]

[Formula 14]

(H<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>R<sub>b</sub>)

(R1 -R8, and n and m are the same as point \*\*)

[0056]

H<sub>2</sub> Ra+n-C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> Li→H RaLi+C<sub>4</sub> H<sub>10</sub>H<sub>2</sub> Rb+n-C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> Li→H RbLi+C<sub>4</sub> H<sub>10</sub> H RaLi+H RbLi+QCl<sub>2</sub> →H Ra-Q-H Rb+2 LiClH Ra-Q-H Rb+2 n-C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> Li→Li Ra-Q-Li Rb+2C<sub>4</sub> H<sub>10</sub> Li Ra-Q-Li Rb+ZrCl<sub>4</sub> →(Ra-Q-Rb) ZrCl<sub>2</sub>+2LiCl<sub>2</sub> [0057]

Moreover, generation of the metal salt of the cyclopentadienyl compound like Above H RaLi and H RbLi may be compounded by approach which follows addition reactions, such as an alkyl group and an aryl group, for example, on the European Patent No. 697418 official report like a publication. An alkyl lithium compound, an aryl lithium compound, and an azulene compound are made to react, and the lithium salt of a dihydroazulenyl compound is made to specifically generate in an inert solvent. As an alkyl lithium ghost, methyl lithium, i-propyl lithium, n-butyl lithium, t-butyl lithium, etc. are used, and a phenyl lithium, p-chlorophenyl lithium, p-fluoro phenyl lithium, p-trifluoromethyl phenyl lithium, a naphthyl lithium, etc. are used as an aryl lithiation object. Moreover, as an inert solvent, a hexane, benzene, toluene, diethylether, tetrahydrofurans, or these mixed solvents are used.

[0058] The following can be mentioned as an example of un-limiting-of a transition-metals compound expressed with the above-mentioned general formula [I] concerning this invention. In addition, although the designation of these compounds is carried out only by the chemical name, the spacial configuration means the both sides of a compound with the asymmetry as used in the field of this invention, and a compound with symmetric property.

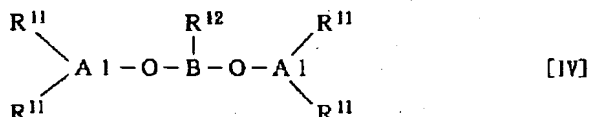
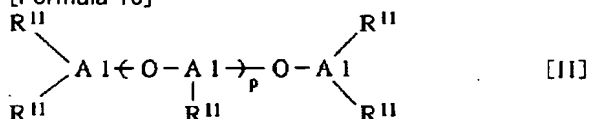
(1) A dichloro dimethyl silylene screw A zirconium (2) dichlorophenyl methyl silylene screw (2-isopropyl-4-phenyl 4H azulenyl) zirconium (3) dichloro (4-chlorophenyl) methyl silylene screw (2-isopropyl-4-phenyl 4H azulenyl) A zirconium (4) JIKUROROJI (chloro methyl) silylene screw (2-isopropyl-4-phenyl 4H azulenyl) zirconium dichloride (5) dichloro dimethyl silylene screw (2-iso pull pill-4-phenyl 4H azulenyl) A zirconium (6) (4-fluoro phenyl) methyl silylene screw (2-cyclopentyl-4-phenyl 4H azulenyl) zirconium (7) dichloro dimethyl silylene screw (2-cyclopentyl-4-phenyl 4H azulenyl) A zirconium (8) dichloro (chloro methyl) methyl silylene screw (2-isopropyl-4-naphthyl 4H azulenyl) zirconium (9) dichloro (4-fluoro phenyl) methyl silylene screw (2-isopropyl-4-naphthyl 4H azulenyl) A zirconium (10) dichloro (4-chlorophenyl) methyl silylene screw (2, isopropyl, 8-methyl-4-phenyl 4H azulenyl) zirconium (11) dichloro dimethyl silylene screw (2-isopropyl-4-naphthyl 4H azulenyl) (2-cyclo propyl, 4-phenyl 4H azulenyl) a zirconium (12) dichloro dimethyl silylene screw (2-cyclo butyl →) a 4-phenyl 4H azulenyl zirconium (13) dichloro dimethyl silylene screw (2-isopropyl →) 4-naphthyl and a 4H azulenyl zirconium (14) dichloro dimethyl silylene screw (2-isopropyl →) a 4-anthracenyl 4H azulenyl zirconium (15) dichloro diethyl silylene screw (2-isopropyl →) a 4-phenyl 4H azulenyl zirconium (16) dichlorophenyl methyl silylene screw (2-isopropyl →) 4-phenyl 4H azulenyl zirconium (17) dichloro, 1, and 2-ethylene screw (2-isopropyl →) 4-phenyl 4H azulenyl zirconium (18) dichloro, 2, and 3-butylene screw (2-isopropyl →) 4-phenyl 4H azulenyl zirconium (19) dichloro and an isopropylidene screw (2-isopropyl →) 4-phenyl 4H azulenyl zirconium (20) dimethyl and a dimethyl silylene screw (2-cyclo propyl →) 4-phenyl 4H azulenyl zirconium (21) dibenzyl, a dimethyl silylene screw (2-cyclo propyl, 4-phenyl 4H azulenyl) zirconium [0059] Moreover, both both [ one side or ] which make X in the above-mentioned general formula [I] of the above compounds and Y part can also illustrate the compound which replaced a hydrogen atom, a bromine atom, an iodine atom, a methyl group, a phenyl group, a fluoro phenyl group, benzyl, the methoxy group, the dimethylamino radical, and the diethylamino radical: Moreover, instead of the central metal of the compound illustrated previously being a zirconium, the compound which changed to an yttrium, a lanthanum, a scandium, titanium, a hafnium, a tantalum, niobium, vanadium, a tungsten, and molybdenum can also be illustrated.

[0060] The catalyst (component B) catalyst component (B) is the ion-exchange nature stratified compound or the inorganic silicate except a [(B)-1] aluminum oxy compound, the ionicity compound which it reacts with a [(B)-2] catalyst component (A), and can change a catalyst component (A) into a cation or Lewis acid, and [(B)-3] silicate. The thing with Lewis acid can also be regarded as "an ionicity compound which it reacts with a catalyst component (A) and can change a catalyst component (A) into a cation." Therefore, suppose that the compound belonging to both "Lewis acid" and "ionicity compound which it reacts with a catalyst component (A) and can change a catalyst component (A) into a cation" is understood as the thing belonging to either. As a component [(B)-1] aluminum oxy

compound, the compound specifically expressed with the following general formula [II], [III], or [IV] is mentioned.

[0061]

[Formula 15]



[0062] the inside of each above-mentioned general formula, and R11 and R12 -- a hydrogen atom, hydrocarbon residue, or a halogenated hydrocarbon radical -- desirable -- carbon numbers 1-10 -- the hydrocarbon residue of carbon numbers 1-6 is shown especially preferably. Moreover, R11 which has more than one may be the same respectively, or may differ. p -- 0-40 -- the integer of 2-30 is shown preferably. A general formula [II] and the compound of [III] are compounds called alumoxane, and are obtained by the reaction of one kind of trialkylaluminum or two or more kinds of trialkylaluminums, and water. concrete -- (a) -- one kind of trialkylaluminum, the methylalumoxane obtained from water, ethylalumoxane, propyl alumoxane, buthylalumoxane, isobuthylalumoxane, and (b) -- two kinds of trialkylaluminums, the methylethyl alumoxane obtained from water, methylbutyl alumoxane, methyl isobuthylalumoxane, etc. are illustrated. In these, methylalumoxane and methyl isobuthylalumoxane are desirable.

[0063] The above-mentioned alumoxane can also use two or more sorts together by the inside of each group, and each between groups one. The above-mentioned alumoxane can be prepared under well-known various conditions. Specifically, the following approaches can be illustrated.

(a) Approach to which trialkylaluminum is made to react with direct water using suitable organic solvents, such as toluene, benzene, and the ether, (b) The salt hydrate which has trialkylaluminum and water of crystallization, For example, the hydrate of a copper sulfate and an aluminum sulfate and the approach of making it react (c) How (d) to make the moisture which carried out impregnation react to trialkylaluminum, silica gel, etc. Trimethylaluminum and triisobutylaluminum are mixed. Toluene, benzene, How to make it react with direct water using suitable organic solvents, such as the ether, (e) Trimethylaluminum and triisobutylaluminum are mixed. The salt hydrate which has water of crystallization, for example, a copper sulfate, an aluminum sulfate and a hydrate, How to carry out a pyrogenetic reaction (f) After carrying out impregnation of the moisture to silica gel etc. and processing by triisobutylaluminum, How to carry out additional processing by trimethylaluminum (g) Methylalumoxane and isobuthylalumoxane are compounded by the well-known approach. The approach of carrying out specified quantity mixing and carrying out the pyrogenetic reaction of the these 2 component (h) How to put the salt which has water of crystallization, such as copper-sulfate 5 monohydrate, into aromatic hydrocarbon solvents, such as benzene and toluene, and make it react with the about -40-40-degree C bottom trimethylaluminum of a temperature condition

[0064] The amounts of the water used for a reaction are usually 0.5-1.5 in a mole ratio to trimethylaluminum. The methylalumoxane obtained by the above-mentioned approach is the polymer of linear or annular organic aluminum. The compound expressed with a general formula [IV] can be obtained by the reaction of 10:1-1:1 (mole ratio) of one kind of trialkylaluminum or two or more kinds of trialkylaluminums, and the boron acid expressed with the following general formula [V] (alkyl). the inside of a general formula [V], and R12 -- the hydrogen atom carbon numbers 1-10 -- the hydrocarbon residue or the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-6 is shown preferably.

[0065]

[Formula 16]

R12B-(OH)2 [V]

[0066] Specifically, the following resultants can be illustrated.

(a) Trimethylaluminum, the reactant (b) triisobutylaluminum of 2:1 of a methyl boron acid, the 2:1 reactants (c) trimethylaluminum of a methyl boron acid, triisobutylaluminum, and 1:1:1 reactants of a methyl boron acid (d) -- trimethylaluminum, the 2:1 reactants (e) triethylaluminum of an ethyl boron acid, and 2:1 reactants of a butyl boron acid -- moreover As an ionicity compound which it reacts with the component (A) of a component [(B)-2], and can change a component (A) into a cation, the compound expressed with a general formula [VI] is mentioned.

[0067]

[Formula 17]

[K] e+[Z] e- [VI]

[0068] Among a general formula [VI], K is the cation component of ionicity, for example, a carbonium cation, a tropylium cation, an ammonium cation, an oxonium cation, a sulfonium cation, a HOSUFONIUM cation, etc. are mentioned. Moreover, a metaled cation, a cation of an organic metal, etc. which itself is easy to be returned are mentioned. As an example of the above-mentioned cation, the triphenyl carbonium, the diphenyl carbonium, Cyclo hepta-TORIENIUMU, indie NIUMU, triethyl ammonium, TORIPURO pill ammonium, tributyl ammonium, N, and N-dimethyl anilinium, Dipropyl ammonium, dicyclohexyl ammonium, triphenyl phosphonium, Trimethyl phosphonium, the Tori (dimethylphenyl) phosphonium, The Tori (methylphenyl) phosphonium, triphenylsulfonium, triphenyl oxonium, triethyl oxonium, pyrylium and complex ion, golden ion, platinum ion, a copper ion, palladium ion, mercury ion, ferro SENIUMU ion, etc. are mentioned.

[0069] Z in the above-mentioned general formula [VI] is the anion component of ionicity, and is a component (generally component of non-coordination) which serves as a pair anion to the cation kind from which the component (A) was changed. As Z, an organic boron compound anion, an organoaluminium compound anion, an organic gallium compound anion, an organic phosphorous compound anion, an organic arsenic compound anion, an organic-antimony-compounds anion, etc. are mentioned, and the following compound is specifically mentioned, for example.

[0070] (a) Tetra-phenyl boron, tetrakis (3, 4, 5-trifluoro phenyl) boron, Tetrakis (3, 5-JI (trifluoromethyl) phenyl) boron, (b) tetra-phenyl aluminum, such as tetrakis (3, 5-JI (t-butyl) phenyl) boron and tetrakis (pentafluorophenyl) boron, Tetrakis (3, 4, 5-trifluoro phenyl) aluminum, tetrakis (3, 5-JI (trifluoromethyl) phenyl) aluminum, (c) tetra-phenyl galliums, such as tetrakis (3, 5-JI (t-butyl) phenyl) aluminum and tetrakis (pentafluorophenyl) aluminum, A tetrakis (3, 4, 5-trifluoro phenyl) gallium, a tetrakis (3, 5-JI (trifluoromethyl) phenyl) gallium, (d) tetra-phenyl phosphorus, such as a tetrakis (3, 5-JI (t-butyl) phenyl) gallium and a tetrakis (pentafluorophenyl) gallium, (e) tetra-FENIRUHI, such as tetrakis (pentafluorophenyl) Lynn, — base — (g) deca borate, such as (f) tetra-phenyl antimony, such as a tetrakis (pentafluorophenyl) arsenic, and tetrakis (pentafluorophenyl) antimony, undeca borate, KARUBA dodeca borate, deca chloro deca borate [0071], etc. Moreover, if Lewis acid, especially a catalyst component (A) are used as Lewis acid convertible into a cation, various organic boron compounds, metal halogenated compounds, solid acid, or ion-exchange nature sheet-silicates etc. are illustrated, and the following compound is mentioned as the example.

(a) Triphenyl boron, tris (3, 5-difluoro phenyl) boron, Organic boron compound (b) aluminum chlorides, such as tris (pentafluorophenyl) boron, The aluminium bromide, an aluminium iodide, a magnesium chloride, a magnesium bromide, Magnesium iodide, a chlorination magnesium bromide, chlorination magnesium iodide, bromination — magnesium iodide, a magnesium chloride hydride, and magnesium chloride hydro oxide — Magnesium bromide hydro oxide, chlorination magnesium alkoxide, bromination — as solid acid, such as metal halogenated compound (c) silica aluminas, such as magnesium alkoxide, and an alumina, and a component [(B)-3] ion-exchange nature stratified compound A roppo maximum dense packing mold, an antimony type, and CdCl<sub>2</sub> A mold and CdI<sub>2</sub> The ionic crystal nature compound which has the crystal structure of the shape of a layer, such as a mold, is mentioned. As the example Alpha-Zr (HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> O, and alpha-Zr (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Alpha-Zr (KPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and 3H<sub>2</sub> O, and alpha-Ti (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, The crystalline acid salt of polyvalent metal, such as gamma-Ti (NH<sub>4</sub> PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and alpha-Ti (HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> O, alpha-Sn (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> O, gamma-Zr (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, gamma-Ti (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> O, is raised.

[0072] The above-mentioned ionicity convertibility stratified compound may use it by performing salts processing and/or acid treatment if needed. The field constituted by ionic bond etc. is the compound which takes the crystal structure piled up to parallel by the weak coupling force mutually, and the ion-exchange nature stratified compound except the silicate in the condition that neither salts processing nor acid treatment is performed has the exchangeable ion to contain.

[0073] As inorganic silicate, clay, a clay mineral, a zeolite, diatomaceous earth, etc. are mentioned. These may use synthetic compounds and may use the mineral produced naturally. As an example of clay and a clay mineral, allophane groups, such as an allophane, dickite, Kaolin groups, such as nacrite, a kaolinite, and anoxite, metahalloysite, Serpentine groups, such as halloysite groups, such as halloysite, a chrysotile, lizardite, and antigorite, A montmorillonite, a ZAUKO night, beidellite, nontronite, Vermiculite minerals, such as smectites, such as saponite and hectorite, and a vermiculite, Mica minerals, such as an illite, a sericite, and glauconite, attapulgitite, sepiolite, a pie GORUSU kite, a bentonite, kibushi clay, gairome clay, a HISHINGERU stone, pyrophyllite, a chlorite group, etc. are mentioned. These may form the mixing layer. Moreover, as an artificial compost, synthetic mica, synthetic hectorite, synthetic saponite, a synthetic TENIO light, etc. are mentioned.

[0074] In the above-mentioned inorganic silicate, dickite, nacrite, a kaolinite, Halloysite groups, such as kaolin groups, such as anoxite, meta-halloysite, and halloysite, Serpentine groups, such as a chrysotile, lizardite, and antigorite, a montmorillonite, Smectites, such as a ZAUKO night, beidellite, nontronite, saponite, and hectorite, Vermiculite minerals, such as a vermiculite, an illite, a sericite, Mica minerals, such as glauconite, synthetic mica, synthetic hectorite, synthetic saponite, A synthetic TENIO light is desirable. A montmorillonite, a ZAUKO night, beidellite, Vermiculite minerals, such as smectites, such as nontronite, saponite, and hectorite, and a vermiculite, synthetic mica, synthetic hectorite, synthetic saponite, and a synthetic TENIO light are still more desirable. Especially these may be used as they are, without processing, and after they process a ball mill, sieving, etc., they may be used. Moreover, it may use independently, or two or more sorts may be mixed and used.

[0075] An above-mentioned ion-exchange nature stratified compound and inorganic silicate can change solid acid strength by salts processing and/or acid treatment. Moreover, salts processing can change surface area and the distance between layers by forming ion complex, a molecular complex, an organic derivative, etc. namely, ion-

exchange nature — using — the exchangeable ion between layers — another big \*\* — the stratified matter in the condition that between layers was expanded can be obtained by permuting by high ion.

[0076] It is desirable to carry out the ion exchange of the 60% or more to the cation dissociated from the salts and/or the acid which are shown below preferably 40% or more of cations of the exchangeable metal contained in the compound which omits the above-mentioned pretreatment. The salts used for the above-mentioned ion exchange are the compounds containing the cation which contains at least a kind of atom chosen from the group which consists of a 1 - 14 group atom. The cation which contains at least a kind of atom chosen from the group which consists of 1 - 14 group atom preferably, The cation which contains at least a kind of atom chosen from the group which is the compound which consists of a kind of anion chosen from the group which consists of a halogen atom, an inorganic acid, and an organic acid at least, and consists of a 2 - 14 group atom still more preferably, Cl, Br, I, F, PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, and C 2O<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, OOCCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> COCHCOCH<sub>3</sub>, and OCl<sub>2</sub>, O(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, O(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, O(SO<sub>4</sub>), OH, O<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>, OCl<sub>3</sub>, OOCCH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, and C two H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> And C six H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> from — it is the compound which consists of a kind of anion chosen from the becoming group at least. Moreover, two or more sorts of these salts may be used simultaneously.

[0077] The acid used for the above-mentioned ion exchange is preferably chosen from a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, an acetic acid, and oxalic acid, and may be used simultaneously two or more sorts. After performing the approach and acid treatment which perform acid treatment as an approach of combining salts processing and acid treatment after performing salts processing, the approach of performing salts processing, and the method of performing salts processing and acid treatment simultaneously are. In addition, acid treatment removes a surface impurity, and also is effective in making some cations of the crystal structure, such as aluminum, Fe, Mg, and Li, eluted.

[0078] Although especially the processing conditions by salts and the acid are not restricted, as for salts and acid concentration, it is usually desirable for processing temperature to choose the boiling point of a room temperature - activity solvent, and for the processing time to choose the conditions of 5 minutes - 24 hours, and to perform some processed compounds [ at least ] on the eluted conditions 0.1 to 30% of the weight. Moreover, generally salts and an acid are used in a water solution, using. When performing the above-mentioned salts processing and/or acid treatment, configuration control may be performed by grinding, a granulation, etc. between processings before processing, and after processing. Moreover, other chemical treatments, such as alkali treatment and organic substance processing, may be used together. Thus, as component \*\* obtained, the thing of 0.3 - 5 cc/g has especially desirable pore volume with a radius of 20A or more measured with the method of mercury penetration 0.1 or more cc/g. This component [(B)-3] is usually \*\*\*\* rare \*\* about the water of adsorption and interlayer water. Here, the water of adsorption is water by which the front face or the crystal fracture surface of the ion-exchange nature stratified compound except silicate or inorganic silicate was adsorbed, and interlayer water is water which exists between the layers of a crystal.

[0079] As for a component [(B)-3], in this invention, it is desirable to use, after removing the above water of adsorption and interlayer water. Although especially the dehydration approach is not restricted, approaches, such as heating dehydration, heating dehydration under a gas negotiation, heating dehydration under reduced pressure, and azeotropy dehydration with an organic solvent, are used. Although whenever [ stoving temperature ] is made into a temperature requirement where interlayer water does not remain and 100 degrees C or more are usually preferably made into 150 degrees C or more, a high temperature service which produces structure destruction is not desirable. Heating time is 1 hours or more preferably for 0.5 hours or more. the — the time — dehydration — desiccation — having carried out — the back — a component — [ — (— B —) - three — ] — a moisture content — temperature — 200 — degree C — a pressure — one — mmHg — conditions — the bottom — two — an hour — having dehydrated — a case — a moisture content — zero — % of the weight — \*\* — having carried out — the time — three — % of the weight — less than — it is — things — being desirable . this invention — setting — dehydrating — - having — moisture — content — three — % of the weight — less than — adjusting — having had — a component — [ — (— B —) - three — ] — using — a case — indispensable — a component — (— A —) — and — - mentioning later — arbitration — a component — (— D —) — contacting — the time — being the same — moisture — content — maintaining — as — dealing with it — having — things — being important .

[0080] The particle support as an arbitration (component C) arbitration component (C) is the support of the shape of the granularity which consists of an inorganic or organic compound and usually has the particle size of 10micro - 2mm preferably 5mm from 5micro, or a particle. As the above-mentioned inorganic support, multiple oxides, such as oxides, such as SiO<sub>2</sub>, aluminum 2O<sub>3</sub>, MgO, ZrO and TiO<sub>2</sub>, B-2 O<sub>3</sub>, and ZnO, SiO<sub>2</sub>-MgO, SiO<sub>2</sub>-aluminum 2O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Cr 2O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub>-aluminum 2O<sub>3</sub>-MgO, etc. are mentioned, for example.

[0081] As the above-mentioned organic support, the particle support of the porosity polymer which consists of the polymer (\*\*) of aromatic series unsaturated hydrocarbon, such as a polymer (\*\*) of the alpha olefin of the carbon numbers 2-14, such as ethylene, a propylene 1-butene, and 4-methyl-1-pentene, styrene, and a divinylbenzene, etc. is mentioned, for example. such specific surface area — 20-1000m<sup>2</sup> / g — desirable — 50-700m<sup>2</sup> / g — it is — pore volume — more than 0.1cm<sup>3</sup> / g — desirable — 0.3cm<sup>3</sup> / g — they are more than 0.8cm<sup>3</sup> / g still more preferably.

[0082] An example of an organoaluminium compound as a (Component D) arbitration component (D) is expressed with the following general formula [VII].

[0083]

[Formula 18]

## AIR13a P3-a [VII]

[0084] R13 shows the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 among a general formula [VII], P shows hydrogen, a halogen, and an alkoxy group, and a shows three or less integer more greatly than 0. As an example of an organoaluminum compound expressed with a general formula [VII], a halogen or alkoxy content alkylaluminum, such as trialkylaluminums, such as trimethylaluminum, triethylaluminum, TORIPURO pill aluminum, and triisobutylaluminum, diethyl aluminum mono-chloride, and a diethyl aluminum mono-methoxide, is mentioned. In these, trialkylaluminum is desirable. Moreover, in the catalyst in this invention, aluminosilicate, such as methyl aluminosilicate, can be used as a component (D).

[0085] The catalyst for olefin polymerization in this invention can contain alkoxy content compounds, such as electron-donative compounds, such as active hydrogen content compounds, such as for example, H<sub>2</sub>O, a methanol, ethanol, and a butanol, the ether, ester, and an amine, boric-acid phenyl, dimethyl methoxy aluminum, phosphorous acid phenyl, a tetra-ethoxy silane, and diphenyldimethoxysilane, as arbitration components other than particle support.

[0086] In the catalyst for olefin polymerization in this invention, it is independently used as a catalyst component (B), respectively, and also the ion-exchange nature stratified compound or the inorganic silicate except an aluminum oxy compound, the ionicity compound which it reacts with a catalyst component (A) and can change a catalyst component (A) into a cation or Lewis acid, and silicate can be used, combining these 3 component suitably. Moreover, although one sort of the above-mentioned low-grade alkylaluminum, halogen content alkylaluminum, an alkylaluminum hydride, alkoxy content alkylaluminum, and aryloxy content alkylaluminum or two sorts or more are arbitration components, it is desirable to use together with an aluminum oxy compound, an ionicity compound, or Lewis acid, and to make it contain in the catalyst for olefin polymerization.

[0087] The olefin polymerization catalyst in this invention can prepare an above-mentioned component (A) and an above-mentioned component (B) by making it contact in the inside and outside of a polymerization tank under existence of the monomer which should carry out a polymerization, or nonexistence. That is, a component (D) etc. may be independently introduced into a polymerization tank a component (A) and a component (B), and if needed, and you may introduce into a polymerization tank, after contacting a component (A) and a component (B) beforehand. Moreover, you may introduce into a polymerization tank, after carrying out impregnation of the mixture of a component (A) and a component (B) to a component (C). Moreover, since a component (A), a component (B), and a component (D) are contacted simultaneously, you may use, and each component may be made to react to a target serially.

[0088] Contact of each above-mentioned component may be performed in inert hydrocarbon solvents, such as a pentane, a hexane, a heptane, toluene, and a xylene, among inert gas, such as nitrogen. As for contact temperature, it is desirable to carry out between the boiling points of a solvent from -20 degrees C, and to carry out between the boiling points of a solvent from 0 degree C especially. Thus, the prepared catalyst may be used, after using it, without washing after preparation and washing. Furthermore, you may use combining a new component if needed after preparation.

[0089] Moreover, in case a component (A), a component (B) and a component (C), or a component (D) is contacted beforehand, the so-called precuring to which the monomer which should carry out a polymerization is made to exist, and the polymerization of a part of alpha olefin is carried out can also be performed. That is, the polymerization of the olefins, such as ethylene, a propylene, 1-butene, 1-hexene, 1-octene, 4-methyl-1-pentene, a 3-methyl-1-butene, vinyl cycloalkane, and styrene, can be preparatorily carried out before a polymerization, and reserve pile connate \*\*\*\*\* washed if needed can also be used as a catalyst.

[0090] As for this preliminary polymerization, it is desirable to carry out on mild conditions in an inert solvent, and it is desirable to perform 0.01-1000g per 1g of solid-state catalysts so that a polymer (0.1-100g) may generate preferably. The amount of a component (A) and the component (B) used is arbitrary. For example, in the case of a solvent polymerization, the amount of the component (A) used has desirable within the limits of further 10-4 - 1 millimol / 10-7 - 102 millimol / liter, and liter \*\* as a transition-metals atom. the case of an aluminum oxy compound -- the mole ratio of aluminum/transition metals -- usually -- 10-100,000 -- desirable -- 100-20,000 -- it considers as the range of 100-10,000 still more preferably. these mole ratios [ as opposed to / when an ionicity compound or Lewis acid is used as a component (B) on the other hand / transition metals ] -- usually -- 0.1-1,000 -- desirable -- 0.5-100 -- it considers as the range of 1-50 still more preferably.

[0091] Moreover, as well as other components (B) when using the ion-exchange nature stratified compound except silicate or inorganic silicate, and the organoaluminum compound of an arbitration component (D), it can treat. Although especially the contact approach is not limited, it can illustrate the following approaches.

- Contact a component (A) and a component [(B)-3].
- Add a component (D) after contacting a component (A) and a component [(B)-3].
- Add a component [(B)-3] after contacting a component (A) and a component (D).
- Add a component (A) after contacting a component [(B)-3] and a component (D).

In addition, three components may be contacted simultaneously.

[0092] The particle support which is an arbitration component (C) may be made to live together in contact of each above-mentioned component in the case, and particle support may be made to contact after contact of each above-mentioned component. The component [(B)-3] 1g per component (A) of the amount of each above-mentioned component used is usually 0.001 - 5mmol preferably 0.0001 to 10 mmol, and a component (D) is 0.1 - 100mmol preferably 0.01 to 10,000 mmol. moreover, the atomic ratio of the transition metals in a component (A), and the



aluminum in a component (D) — usually — 1:0.01–1,000,000 — it is 1:0.1–100,000 preferably. Thus, the prepared catalyst may be used, after using it, without washing after preparation and washing. Moreover, you may newly use it combining a component (D) if needed. In this case, the amount of the component (D) used is chosen so that it may be set to 1:0–10,000 by the atomic ratio of the aluminum in the component (D) to the transition metals in a component (A).

[0093] Before a polymerization, the polymerization of the olefins, such as ethylene, a propylene, 1-butene, 1-hexene, 1-octene, 4-methyl-1-pentene, a 3-methyl-1-butene, vinyl cycloalkane, and styrene, can be carried out preparatorily, and what was washed if needed can also be used as a catalyst. As for this preliminary polymerization, it is desirable to carry out on mild conditions in an inert solvent, and it is desirable to perform 0.01–1,000g per 1g of solid-state catalysts so that a polymer (0.1–100g) may generate preferably.

[0094] Next, the manufacture approach of the propylene polymer concerning this invention is explained. In this invention, an above-mentioned catalyst and an above-mentioned alpha olefin are contacted, and a polymerization or copolymerization is performed. The catalyst in this invention is applied to the solvent polymerization which uses a solvent, and also it is applied to the liquid phase non-solvent polymerization which does not use a solvent substantially, a vapor phase polymerization, and a melting polymerization. Moreover, polymerization methods may be any of a continuation polymerization and a batch process polymerization.

[0095] As a solvent in a solvent polymerization, saturated fatty acid with inactive hexane, heptane, pentane, cyclohexane, benzene, toluene, etc., or independent or mixture of aromatic hydrocarbon is used. –78–250 degrees C of polymerization temperature are usually preferably made into –20–100 degrees C. If it puts on the limitation from which the polymer which has the description of this invention is obtained, there is no limit in a polymerization method, although especially olefin \*\* of the system of reaction is not restricted — desirable — ordinary pressure to 2000 kg-f/cm<sup>2</sup> — let 50kg/cm<sup>2</sup> be the range of –G from ordinary pressure still more preferably. Moreover, for example, molecular weight accommodation can be carried out with well-known means, such as temperature, and selection of a pressure or installation of hydrogen.

[0096]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded. In addition, in many following examples, all of a catalyst composition process and a polymerization process were performed under purification nitrogen-gas-atmosphere mind, and after dehydrating by MS-4A, it was used with purification nitrogen, having carried out bubbling of the solvent and having deaerated it.

(1) Measurement of MFR : 6g (0.6 % of the weight) of acetone solutions of a thermostabilizer (BHT) was added to polymer 6g. Subsequently, after drying the above-mentioned polymer, the melt indexer (230 degrees C) was filled up and it was left for 5 minutes under the condition of 2.16kg load. Then, the extruder capacity of a polymer was measured, and it converted into the amount per for 10 minutes, and considered as the value of MFR.

(2) measurement [ of molecular weight distribution ] : — the weight average molecular weight (Mw) obtained by GPC and number average molecular weight (Mn) — (— the ratio (Q value) of polypropylene reduced property) determined all. The product "150valve flow coefficient molds" made from Waters was used for GPC equipment. The solvent used the alt.dichlorobenzene and measurement temperature was made into 135 degrees C.

[0097] (3) Measurement of the melting point : DSC ("TA2000 mold" by Du Pont) was used, and it asked by measurement at the time of the 2nd temperature up after performing rising and falling temperature to 20–200 degrees C once by part for 10-degree-C/.

(4) 13 C-NMR spectrum of the measurement polymer (MK-3-93) of 13 C-NMR of a polymer and 1 H-NMR was measured by the proton perfect decoupling method at 130 degrees C, after making it dissolve thoroughly in the solvent which added deuteration benzene about 0.5ml which is a lock solvent about a 100mg sample at o-dichlorobenzene about 2.0ml in the sample tubing for measurement for 10mmphiNMR. A Measuring condition is flip angle-type 65degree and pulse-separation 5T1. The above (value of the longest [ 1 / T ] among the spin lattice relaxation time of a methyl group) was chosen. It sets to a propylene polymer and is T1 of a methylene group and a methine group. Since it is shorter than a methyl group, in this Measuring condition, recovery of magnetization of all carbon is 99% or more. 1 H-NMR was also measured using the sample prepared similarly.

[0098] The head to tail linkage of the 13 C-NMR chemical shift was carried out, the methyl group of the 3rd unit eye of propylene unit 5 chain with the same direction of branching of a methyl group was set up as 21.8 ppm, and the chemical shift of other carbon peaks was based on this. The chemical shift by these criteria is mostly in agreement with the value by the criteria which set the signal of a tetramethylsilane to 0.0 ppm, and the value by the criteria which set hexa methyl disiloxane to 2.0 ppm. 1 H-NMR chemical shift set up the signal by the side of the high magnetic field of o-dichlorobenzene as 6.94 ppm, and the chemical shift of other hydrogen peaks was based on this.

[0099] 10g of chemical treatment sulfuric acids of the polymerization data (1) clay mineral of example-1Hf / clay and the dilute sulfuric acid which consists of 90ml of desalted water were made to distribute a 10g montmorillonite ("KUNIPIAF" by Kunimine Industries), and stirring processing was carried out for 6 hours, after carrying out temperature up till the boiling point. Then, after it washed the collected montmorillonite enough and it carried out predrying with desalted water, it dried at 200 degrees C for 2 hours, and the clay mineral by which the chemical treatment was carried out was obtained. To this montmorillonite 200mg by which the chemical treatment was carried out, concentration added 0.8ml of toluene solutions of the triethylaluminum which is 0.4 mols/ml, and stirred at the room temperature for 1 hour. It washed with toluene after that and considered as the slurry of 33mg clay mineral / ml toluene.

[0100] (2) Triisobutylaluminum (Tosoh Akzo make) 0.25mmol (aluminum atom conversion) was introduced into the stirring type autoclave of polymerization content volume 1L of a propylene. On the other hand, it is a dichlorodimethylsilane diyl screw (2-isopropyl, 4-phenyl 4H azuleny) hafnium to a catalyst feeder with a rupture disk. 1.4mg was diluted with toluene, and was introduced and 50mg and triisobutylaluminum 0.015mmol (aluminum atom conversion) were introduced for the montmorillonite which was further obtained in the example 1 (1) and which carried out triethylaluminum processing. Then, the polymerization was performed for 1 hour, after having introduced propylene 700ml into the autoclave, cutting the rupture disk at the room temperature and carrying out temperature up to 80 degrees C. Consequently, the 16.5g polymer was obtained. For MFR of a  $0.3 \times 10^3$  g-polymer / g-catalyst, and a polymer, 312 (g / 10. minutes) and the melting point were [ complex activity / a  $1.4 \times 10^4$  g-polymer / g-complex, and catalytic activity /  $0.93 \times 10^5$  and Q of 156.6 degrees C and Mw ] 2.6. 6.5-mol%, 2 and 1-association was not detected but 1 and 3-association of [mrrm] of a polymer was 0.05-mol %. an end — [1-Pr-delta] = 0.014 mol % [i-Bu-delta] = 0.024 mol % [1-Pr-delta] db=17.7 mol % [i-Bu-delta] db=31.0 mol % [1-Pr-delta] / [i-Bu-delta] = 36.4/63.6 [0101 — ] Toluene 200ml is introduced into the stirring type autoclave of polymerization data content volume 1L of example-2 Hf/MAO low voltage, temperature up and after introducing a propylene continuing methylalumoxane (Tosoh Akzo make, MMAO) 38mmol (aluminum atom conversion), temperature up is carried out to 40 degrees C at 50 degrees C, and it is propylene \*\* 1kg/cm<sup>2</sup> It maintains. On the other hand, it is a dichlorodimethylsilane diyl screw (2-isopropyl, 4-phenyl 4H azuleny) hafnium to a catalyst feeder with a rupture disk. 6mg was diluted with toluene, and was introduced, the rupture disk was cut, and polymerization actuation of 4 hours was performed, maintaining \*\*. Consequently, the 9.2g polymer was obtained. complex activity — a  $1.0 \times 10^2$  g-polymer / g-complex, and the melting point — 114.2 degrees C and Mw — < —  $5.6 \times 10^3$  it was . [mrrm] = 7.0-mol %. 2 and 1-association and 1, and 3-association was not detected.

[1-Pr-delta] = 0.52 mol % [i-Bu-delta] = 0.89 mol % [1-Pr-delta] db=24.5 mol % [i-Bu-delta] db=42.2 mol % [1-Pr-delta] / [i-Bu-delta] = 36.7/63.3 [0102 — ]

[Effect of the Invention] According to this invention explained above, isotactic triad fraction is high and the polymer which has end vinyl of specific structure is offered. Although the propylene polymer which has this description is excellent in rigidity, thermal resistance, a moldability, and gloss, the polymerization nature to an olefin catalyst is expected.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

# 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

## 特開平11-349634

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C08F 10/06

4/642

識別記号

F I

C08F 10/06

4/642

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全18頁)

(21) 出願番号

特願平10-157179

(22) 出願日

平成10年(1998)6月5日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 森 輝雄

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 菅野 利彦

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 樫本 雅美

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 井理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 プロピレン重合体

(57) 【要約】

【課題】 通常のオレフィン重合触媒で重合可能なように、末端がビニル構造を有するプロピレン重合体であり、しかも剛性や耐熱性を保持する程度のアイソタクチック規則性を有するプロピレン重合体の提供。

【解決手段】 下記の条件 (A)、(B)、(C) およ

(B) プロピレン重合体の片方の末端が  $C=C-C-C-C-C-$  で示される 1



ープロペニル基を有すること、

(C) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量 Mw が 1000~100

び (D) を充足することを特徴とする、プロピレン重合体。

(A)  $^{13}C-NMR$  で測定した、頭-尾結合からなるプロピレン単位 5 連鎖部のメソ-ラセミー-ラセミー-メソ連鎖の割合が 9 モル% 以下であること、

0000 の範囲であること、(D) 2, 1-および 1, 3-の異種結合の合計が 0.1 モル% 以下であること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の条件 (A)、(B)、(C) および (D) を充足することを特徴とする、プロピレン重合体 (B) プロピレン重合体の片方の末端が  $C=C-C-C-C-C-$  で示される1

ープロベニル基を含有すること、(C) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量  $M_w$  が1,000~1,000,000の範囲であること、(D) 2,1-および1,3-の異種結合の合計が0.1モル%以下であること。

【請求項2】 下記の条件 (A)、(B)、(C) および (D) を充足し、末端プロベニル基を有するプロピレン重合体の片方の末端が  $C=C-C-C-C-C-$  で示される1

ープロベニル基を含有すること、(C) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量  $M_w$  が1,000~1,000,000の範囲であること、(D) 2,1-および1,3-の異種結合の合計が0.1モル%以下であること。

【請求項3】 下記の必須触媒成分 (A) および (B) と、必要に応じて任意成分 (C) および/または任意成分 (D) を含有する  $\alpha$ -オレフィン重合用触媒でえられた請求項1記載のプロピレン重合体

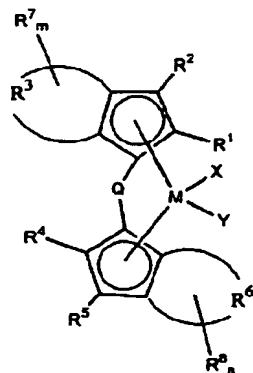
触媒成分 (A) 下記一般式 [I] で表される遷移金属化合物

触媒成分 (B) アルミニウムオキシ化合物、成分 (A) と反応して成分 (A) をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物、ルイス酸、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物、および無機珪酸塩、からなる群より選ばれる一種以上の物質

任意成分 (C) 微粒子担体

任意成分 (D) 有機アルミニウム化合物

## 【化1】



(一般式 [I] 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1~10の炭化水素基または炭素数1~18のケイ素含有炭化水素基であり、 $R^3$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立に、それが結合する五員環に対

体。(A)  $^{13}C$ -NMRで測定した、頭-尾結合からなるプロピレン単位5連鎖部のメソ-ラセミー-メソ連鎖の割合が9モル%以下であること、



ンポリマーが、末端イソブテニル基を有するプロピレンポリマーに対して35%以上含有されてなることを特徴とするプロピレン重合体。(A)  $^{13}C$ -NMRで測定した、頭-尾結合からなるプロピレン単位5連鎖部のメソ-ラセミー-メソ連鎖の割合が9モル%以下であること、



して縮合環を形成する2価の炭素数3~10の飽和または不飽和炭化水素基を示す。 $R^7$ 、 $R^8$  はそれぞれ独立に炭素数1~20の炭化水素基または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基、を示す。 $m$ 、 $n$  はそれぞれ独立に0~20の整数を示す。 $Q$  は二つの五員環を結合する、少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するアルキレン基、または少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するシリレン基または少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するゲルミレン基を示す。 $X$  および  $Y$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、炭素数1~20の酸素含有炭化水素基、アミノ基、炭素数1~20の窒素含有炭化水素基を示し、 $M$  は周期律表3~6族遷移金属を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

40 【発明の属する技術分野】 本発明はアイソタクチックトリアド分率が高く、特定量の末端構造を有する新規なプロピレン重合体に関するものである。詳しくは、末端にビニル基を有するアイソタクチックなプロピレン重合体に関するものである。本発明の重合体は、チーグラナッタ触媒で重合可能な立体規則性を有するマクロマーとして利用が可能である他、末端を変性することにより相容化剤や接着性や塗装性に優れた特殊機能を有するポリプロピレンとして利用が可能である。

## 【0002】

【従来の技術】 プロピレン重合体は、剛性、耐熱性、成

形性、透明性、耐薬品性に優れるという特徴が注目されて、各種工業用材料、各種容器、日用品、フィルムおよび繊維などの種々の用途で広く使用されている。従来のプロピレン重合体は分子量を調節するために水素を用いることが多く末端は飽和炭化水素基となっている。一方、メタロセン触媒の出現により低分子量の立体規則性プロピレン重合体を得られるようになったが、その末端はβ水素引き抜きによるイソブテニル構造を有するため、チーグラナーナツタ触媒やメタロセン触媒等のオレフィン重合触媒に対するマクロマーとしての利用には適さない。

【0003】一方、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いると、末端ビニル基を有する低重合体の生成が報告されている。(特開平8-109214公報)しかしながらこの触媒系で得られる重合体は分子量が低い液状の低重合体であり、立体規則性の無いアタクチックな構造のプロピレン重合体であるため、剛性や耐熱性の低いポリマーにしか得られず、汎用的に利用されているアイソタクチックな立体規則性を有し、しかも末端ビニル基を有するプロピレン重合体の開発が望まれている。

【0004】

(B) プロピレン重合体の片方の末端が  $C=C-C-C-C-C-$  で示される1

ープロベニル基を含有すること、(C) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量Mwが1,000~1,000,000の範囲であること、(D) 2,1-および1,3-の異種結合の合計が0.1モル%以下であること。

【0007】

【発明の実施の形態】<プロピレン重合体>本発明によるプロピレン重合体は、 $^{13}C$ -NMRで測定した、頭-尾結合からなるプロピレン単位5連鎖部のメソーラセミーラセミーメソ連鎖の割合が9モル%以下、好ましくは7.5モル%以下のものである。なお、メソーラセミーラセミーメソ連鎖を以下mrrmと表記する。

【0008】ここで、 $^{13}C$ -NMRスペクトルの測定方法は、次の通りである。 $^{13}C$ -NMRスペクトルは10mmφNMR用測定用サンプル管の中で50~500mgの試料をo-ジクロロベンゼン約2.0mlにロック溶媒である重水素化ベンゼン約0.5mlを加えた溶媒中で完全に溶解させた後、130℃でプロトン完全デカップリング法で測定した。デカップリングにはワルツ16を使った。測定条件は、フリップアングル65°、パルス間隔5T<sub>1</sub>以上(T<sub>1</sub>はメチル基のスピン格子緩和時間のうち最長の値)を選択した。プロピレン重合体においてメチレン基およびメチン基のT<sub>1</sub>はメチル基より短いので、この測定条件では全ての炭素の磁化の回復は

【発明が解決しようとする課題】本発明は、通常のオレフィン重合触媒で重合可能なように、末端がビニル構造を有するプロピレン重合体であり、しかも剛性や耐熱性を保持する程度のアイソタクチック規則性を有するプロピレン重合体の創成を目的として検討した結果見いだされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、アイソタクチックトリアド分率が高く、特定の末端構造を有する新規なプロピレン重合体を提供することを目的とするものであって、下記の条件(A)、(B)、(C)および(D)の特徴を有するプロピレン重合体が剛性、耐熱性、成形性、光沢に優れると共に、オレフィン触媒に対する重合性が期待されるという知見に基づくものである。

【0006】したがって、本発明によるプロピレン重合体は、下記の条件(A)、(B)、(C)および(D)を充足することを特徴とするものである。(A) $^{13}C$ -NMRで測定した、頭-尾結合からなるプロピレン単位5連鎖部のメソーラセミーラセミーメソ連鎖の割合が9モル%以下であること、



99%以上である。観測周波数は124MHz以上を用い、デジタル分解能は0.008ppm以下(すなわち、観測周波数125MHzにおいてはアキュジション時間が1秒以上)を用いた。

【0009】ケミカルシフトは頭-尾結合しメチル基の分岐の方向が同一であるプロピレン単位5連鎖の第3単位目のメチル基を21.8ppmとして設定し、他の炭素シグナルのケミカルシフトはこれを基準とした。この基準では、PPPPP(mmmm)およびPPPPP(mmmr)で示されるプロピレン単位5連鎖中の第2単位目のメチル基に基づくシグナルは21.44~22.10ppmの範囲に、PPPPP(mmrr)で示されるプロピレン単位5連鎖中の第2単位目のメチル基に基づくシグナルは20.94~21.14ppmの範囲に、PPPPP(mrrm)で示されるプロピレン単位5連鎖中の第2単位目のメチル基に基づくシグナルは19.70~20.04ppmの範囲に現れる。ここで、プロピレン単位5連鎖部のPPPPP(mrrm)の割合を示す[mrrm]の上限値は下記の式で示される。本発明の重合体は[mrrm]が9%以下、好ましくは7.5%以下であることが発明の条件(A)である。

【0010】

【数1】

$$[mrrm] = 1(mrrm) / \{1(mmmm) + 1(mmmr) + 1\}$$

$$(mmrr) + l(mrrm) - l(2, 1) \quad (式1)$$

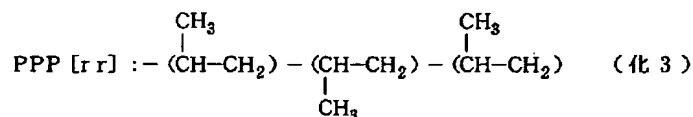
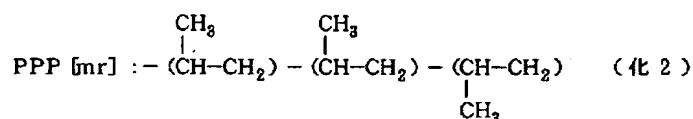
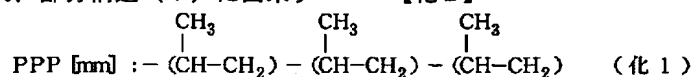
$$l(2, 1) = (1/4) \{A① + A② + A③ + A④\} \quad (式2)$$

【0011】この(式1)において、 $l(mmmm)$ 、 $l(mmmr)$ 、 $l(mmrr)$ 、 $l(mrrm)$ はそれぞれのプロピレン単位5連鎖中の第2単位目のメチル基に基づくシグナルの積分値である。式(2)のA①、A②、A③、A④はそれぞれ、部分構造(1)に由来す

る42.3ppm、38.6ppm、36.0ppm、35.9ppmのシグナルの積分値である。なお、mあるいはrの構造および部分構造は次式で示される。

【0012】

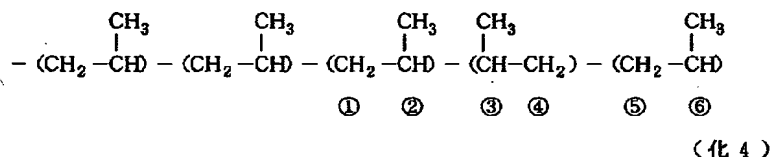
【化2】



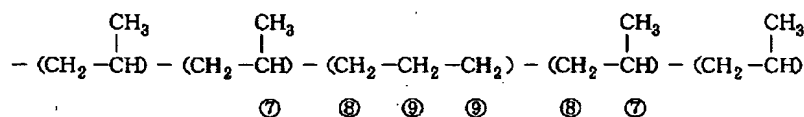
【0013】

【化3】

構造(1)



構造(II)



(化5)

【0014】プロピレン重合体はmm、mrの結合の他に上記構造(1)、構造(II)として示すようにプロピレンの挿入が逆転した構造を有することがある。このような部分構造は、プロピレン重合体の重合時に発生する位置不規則性が原因と考えられている。プロピレンモノマーは、通常、メチレン側が触媒中心金属側と結合する1, 2-挿入であるが、稀に2, 1-挿入あるいは1, 3-挿入することがある。2, 1-挿入で重合されたモノマーはポリマー鎖中において(化4)の部分構造(1)で表される位置不規則単位を形成する。また、1, 3-挿入で重合されたモノマーはポリマー鎖中において(化5)の部分構造(II)で表される位置不規則単位を形成する。

位を形成する。

【0015】本発明に係わるプロピレン重合体の全ポリマー連鎖中のmm分率は次の式で表される。ところで、部分構造(II)では1, 3-挿入の結果、メチル基が1個相当分消失している。ところで、本発明のプロピレン重合体はプロピレンの2, 1-挿入および1, 3-挿入に基づく位置不規則単位を含む前記部分構造(1)および(II)が0.1mol%以下であることという特徴が条件(D)である。各種定義の数値は以下のように定量するものとする。

【0016】

【数2】

$$\text{mm(\%)} = \frac{\text{メチル基}(21.1 \sim 21.8\text{ppm})\text{の面積} - 3X \frac{(A①+A②+A③+A④+A⑤+A⑥)}{6}}{\Sigma \text{ICH}_3 - 4X \frac{(A①+A②+A③+A④+A⑤+A⑥)}{6} - \frac{(A⑦+A⑧+A⑨)}{3}}$$

(式3)

【0017】この式において、 $\Sigma \text{ICH}_3$ は全メチル基(19~22ppm)の面積を示す。また、A①、A②、A③、A④、A⑤、A⑥、A⑦、A⑧およびA⑨は、それぞれ42.3ppm、35.9ppm、38.6ppm、30.6ppm、36.0ppm、31.5ppm、31.0ppm、37.2ppm、27.4p

pmの面積であり、部分構造(I)および(II)中を示した炭素の存在比を示す。また、全プロピレン挿入に対する2,1-挿入したプロピレンの割合、1,3-挿入したプロピレンの割合は下記の式で計算される。

【0018】

【数3】

$$\text{2,1-挿入割合(\%)} = \frac{(A①+A②+A③+A④+A⑤+A⑥)/6}{27 \sim 48\text{ppmの積分の和}} \times 1000 \times 1/5$$

(式4)

$$\text{1,3-挿入割合(\%)} = \frac{(A⑦+A⑧+A⑨)/6}{27 \sim 48\text{ppmの積分の和}} \times 1000 \times 1/5$$

(式5)

【0019】本発明によるプロピレン重合体は、実質的にプロピレンのホモポリマーであるが、プロピレン挿入形態に関する条件(A)および(B)が充足されるかぎり、少量のプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィン(エチレンを包含する)、例えばプロピレンに対して6.0モル%までの量の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であってもよい。

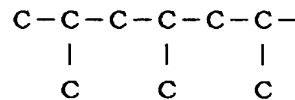
MRで決定する。プロピレンのホモポリマーには(化1)~(化13)の構造が含まれるが、1-プロペニル末端(化11)は特徴的な $^{13}\text{C}$ -NMR信号、 $\delta$ 115.5(1位)、 $\delta$ 137.5(2位)、 $\delta$ 41.5(3位)により存否を判定できる。各末端の構造は以下のように定義する。

【0021】

【化4】

【0020】末端構造は、 $^{13}\text{C}$ -NMRおよび $^1\text{H}$ -N

ジメチル末端

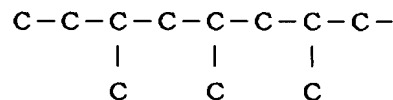


(化6)

【0022】

【化5】

エチル末端

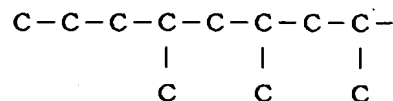


(化7)

【0023】

【化6】

プロピル末端

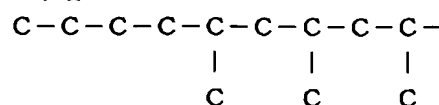


(化8)

【0024】

【化7】

ブチル末端

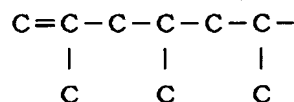


(化9)

【0025】

【化8】

9  
イソブテニル末端

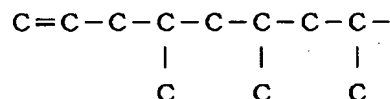


(化10)

【0026】

【化9】

1-プロベニル末端

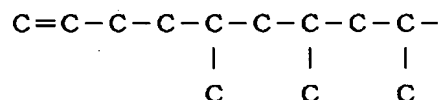


(化11)

【0027】

10 【化10】

1-ブテニル末端

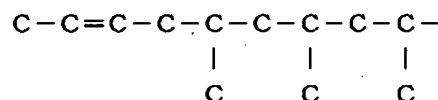


(化12)

【0028】

【化11】

2-ブテニル末端

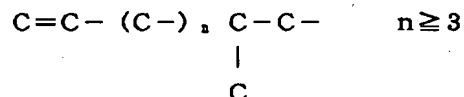


(化13)

【0029】

20 【化12】

長鎖ビニル末端



(化14)

【0030】この際<sup>13</sup>C-NMRスペクトルによる各種末端の信号の帰属は、1-プロベニル末端(化11)に特徴的な信号が、 $\delta$ 115.5(1位)、 $\delta$ 137.5(2位)、 $\delta$ 41.5(3位)、 $\delta$ 30.9(4位)であり、イソブテニル末端(化10)に特徴的な信号が、 $\delta$ 111.5(1位)、 $\delta$ 144.7(2位)、 $\delta$ 22.5(2位メチル)であり、プロピル末端(化8)に特徴的な信号が、 $\delta$ 14.4(1位)、 $\delta$ 20.2(2位)、 $\delta$ 39.8(3位)、 $\delta$ 30.7(4位)であり、ジメチル末端(化6)に特徴的な信号が、 $\delta$ 22.6(1位)、 $\delta$ 23.7(1位)、 $\delta$ 25.9(2位)である。イソブテニル末端(化10)に特徴的な信号の帰属は文献5から、プロピル末端(化8)に特徴的な信号の帰属は文献5から、ジメチル末端(化6)に特徴的な信号の帰属は文献6から行った。1-プロベニル末端(化11)に特徴的な信号の帰属は、文献1で帰属され 40 ている類似構造化合物4-メチル-1-ヘキセンの末端信号 $\delta$ 115.4(1位)、 $\delta$ 137.8(2位)、 $\delta$ 41.3(3位)との比較から行った。(化11)と類似構造の1-ブテニル末端(化12)および長鎖ビニル末端(化14)との区別は、(化12)および(化1

4)に特徴的な信号の化学シフトを文献1で帰属されている類似構造化合物の化学シフトから推定することにより行った。(化12)に特徴的な信号は $\delta$ 114.1(1位)、 $\delta$ 139.3(2位)、 $\delta$ 31.9(3位)と推定し、および長鎖ビニル末端(化14)に特徴的な信号 $\delta$ 114.2(1位)、 $\delta$ 139.1(2位)、 $\delta$ 34.0(3位)と推定した。

【0031】一方<sup>1</sup>H-NMRスペクトルでは、1-プロベニル末端(化11)の二重結合水素信号( $\delta$ 5.84~5.74、 $\delta$ 5.02~4.96)およびイソブテニル末端(化10)の二重結合水素信号( $\delta$ 4.78~4.66)が、その他の飽和水素信号( $\delta$ 2.60~0.40)から分離して観測される。二重結合水素信号の帰属は文献7で帰属されている類似化合物1-デセンおよび2-メチル-1-のスペクトルから行った。

【0032】1-プロベニル末端(化11)およびイソブテニル末端(化10)のプロピレン単位中のモル%、[1-Pr- $\Delta$ ]および[i-Bu- $\Delta$ ]は<sup>1</sup>H-NMR積分値に基づき下記の式から求めた。

【0033】

【数4】

$$[1-\text{Pr}-\Delta] = B② / \{ (1/6) (B① + B② + B③ + B④) \}$$

(式6)

【0034】

【数5】

$$[i-\text{Bu}-\Delta] = (1/2) B③ / \{ (1/6) (B① + B② + B③ + B④) \} \quad (\text{式7})$$



11

【0035】この式において、B①は飽和水素に由来する2.60~0.40ppmの信号の積分値であり、B②は5.84~5.74ppmの信号の積分値であり、B③は5.02~4.96ppmの信号の積分値であり、B④は4.78~4.66ppmの信号の積分値である。オレフィン構造単位中の1-プロペニル末端(化

$$[1-Pr-\Delta]_{\text{H}} = B② / \{B② + (1/2)(B③ + B④)\} \quad (\text{式8})$$

【0037】

$$[i-Bu-\Delta]_{\text{H}} = (1/2) B③ / \{B② + (1/2)(B③ + B④)\}$$

(式9)

【0038】尚、本発明は、片側の末端が1-プロペニル末端(アリル末端)(化11)である重合体がイソブテニル末端に対して少なくとも35モル%以上存在する

1) Lindeman, L. P.; Adams, J. Q. Anal. Chem. 43 (1971) 1245

2) Couperus, P. A.; Clague, A. D. H.; Van Dongen, J. P. C. M. Org. Magn. Reson. 8 (1976) 426

3) Zambelli, A.; Locatelli, P.; et al. Macromol. 13 (1980) 267-270

(2, 1)

4) Grassi, A.; Zambelli, A. Macromol. 21 (1988) 617-622

(1, 3)

5) Zambelli, A. Macromol. 12 (1979) 154  
n-propyl, 2-methylene-propenyl (vinylidene)

6) Zambelli, A. et al. Macromol. 15 (1982) 211-212

dimethyl (i-propyl)

7) Aldrich NMRデータ集

【0039】本発明のプロピレン重合体の分子量はGPCの重量平均で1,000~1,000,000である。好ましくは1,000~400,000、さらに好ましくは1,000~100,000、特に好ましくは1,000~50,000である。用途により好ましい分子量は異なるが、マクロマーとして利用する場合は50,000以下が取り扱い上も分岐の役割としても望ましい。

【0040】<プロピレン重合体の製造>本発明によるプロピレン重合体を製造する方法は、上記の物性を満足するプロピレン単独重合体、あるいは6モル%以下のエチレンあるいはプロピレン以外の $\alpha$ オレフィン重合体との共重合体を与えるものであれば、特に限定されない。その中でも、本発明の重合体を製造するのに好適な触媒系は、メタロセン触媒であり、例えば、下記に示すような触媒成分(A):後述する遷移金属化合物から選ばれた少なくとも1種のメタロセン化合物と、触媒成分(B):[(B)-1]アルミニウムオキシ化合物、[(B)-2]触媒成分(A)と反応して触媒成分

12

11)およびイソブテニル末端(化10)のモル%、[1-Pr- $\Delta$ ]<sub>H</sub>および[i-Bu- $\Delta$ ]<sub>H</sub>は<sup>1</sup>H-NMR積分値に基づき下記の式から求めた。

【0036】

【数6】

【数7】

ことが好ましい。NMR帰属に関連する文献を以下に列記する。

(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸、[(B)-3]:珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩、と任意成分

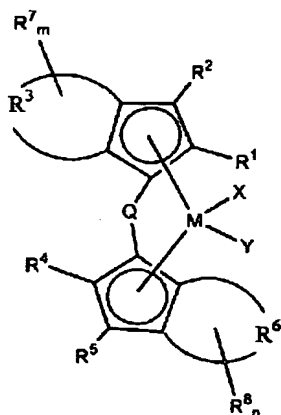
(C):微粒子担体、および/または任意成分(D):有機アルミニウム化合物からなる触媒系である。

【0041】本発明による重合体は、好ましくは前記触媒の存在下にプロピレンを重合あるいはプロピレンとエチレンあるいはプロピレン以外の $\alpha$ オレフィンとを共重合させることによって得られる。

【0042】<触媒成分(A)>まず、本発明の重合体を提供可能な触媒成分(A)の遷移金属化合物の例について説明する。尚、本発明の重合体が得られる限り、触媒成分(A)はこの例示に限定されず任意であることは言うまでもない。触媒成分(A)は、下記一般式[1]で表される遷移金属化合物が代表例である。

【0043】

【化13】



[ I ]

【0044】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基または炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基であり、 $R^3$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立に、それが結合する五員環に対して縮合環を形成する2価の炭素数3～10の飽和または不飽和炭化水素基を示す。好ましくは $R^3$  および $R^6$  少なくとも一方は、炭素数5～10である。このうち、 $R^1$ 、 $R^4$  の基は分岐を有する炭化水素が好ましく、さらに好ましくはイソプロピル基である。 $R^7$ 、 $R^8$  はそれぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素、窒素含有炭化水素、燐含有炭化水素、を示す。 $m$ 、 $n$  はそれぞれ独立に0～20の整数を示す。 $Q$  は二つの五員環を結合する、少なくとも一つの炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するアルキレン基、または少なくとも一つの炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するシリレン基または少なくとも一つの炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するゲルミレン基を示す。 $X$  および $Y$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～20の酸素含有炭化水素基、アミノ基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基を示し、 $M$  は周期律表3～6族遷移金属を示す。)

【0045】本発明に係わる一般式 [ I ] で表される遷移金属化合物は、置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$  を有する五員環配位子と、置換基 $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^6$  を有する五員環配位子が基 $Q$  を介して相対位置の観点において $M$ 、 $X$ 、および $Y$  を含む平面に関して非対称である化合物、および対称である化合物を含む。ただし高活性、高分子量、かつ高融点の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造を行うためには、置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$  を有する五員環配位子と、置換基 $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^6$  を有す

る五員環配位子が基 $Q$  を介して相対位置の観点において $M$ 、 $X$ 、および $Y$  を含む平面に関して非対称である、換言すれば $M$ 、 $X$  及び $Y$  を含む平面を挟んで対向する二つの五員環配位子が該平面に関して実体と鏡像の関係にない化合物を使用する。

【0046】 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  は上記したように、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基または炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基である。さらに詳しくは、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  は、それぞれ独立に、(イ) 水素原子、(ロ) 炭素数1～10の炭化水素基、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル、 $trans$ -スチリル等のアリールアルケニル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、 $\alpha$ -ナフチル、 $\beta$ -ナフチル等のアリール基、(ハ) 炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、 $t$ -ブチルジメチルシリル等のトリアルキルシリル基、トリフェニルシリル等のトリアリールシリル基、ジメチルフェニルシリル等の(アルキル)(アリール)シリル基、ビス(トリメチルシリル)メチル等のアルキルシリルアルキル基である。これらのうち、 $R^1$ 、 $R^4$  としてはイソプロピル、 $tert$ -ブチル、シクロプロピル、フェニル、シクロペンチル、等の炭素数1～10までの炭化水素基であることが好ましく、 $R^2$ 、 $R^5$  としては水素原子が好ましい。

【0047】 $R^3$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立に、それが結合する五員環に対して縮合環を形成する2価の炭素数3～10の飽和または不飽和炭化水素基を示す。従って、当該縮合環は5～12員環である。好ましくは $R^3$  および $R^6$  の少なくとも一方は、7～12員環からなる縮合環を形成する。この際、当該縮合環の少なくとも一つが7～10員環であることが好ましく、当該縮合環の両方が7～10員環であることがさらに好ましい。

【0048】このような $R^3$ 、および $R^6$  の具体例を例示すれば下記の通りである。トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン等の2価の飽和炭化水素基、プロペニレン、2-ブテニレン、1, 3-ブタジエニレン、1-ペンテニレン、2-ペンテニレン、1, 3-ペンタジエニレン、1, 4-ペンタジエニレン、1-ヘキサニレン、2-ヘキサニレン、3-ヘキサニレン、1, 3-ヘキサジエニレン、1, 4-ヘキサジエニレン、1, 5-ヘキサジエニレン、2, 4-ヘキサジエニレン、2, 5-ヘキサジエニレン、1, 3, 5-ヘキサトリニレン等の2価の不飽和

炭化水素基が挙げられる。これらのうちペンタメチレン、1, 3-ペンタジエニレン、1, 4-ペンタジエニレン、1, 3, 5-ヘキサトリニレンが好ましく、1, 3-ペンタジエニレン、1, 4-ペンタジエニレンが特に好ましい。

【0049】 $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ独立に炭素数1~20の炭化水素基または、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を示す。さらに詳しくは(イ)炭素数1~20の炭化水素基、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル、*trans*-スチリル等のアリールアルケニル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、 $\alpha$ -ナフチル、 $\beta$ -ナフチル、アセナフチレニル、フェナントレニル、アントラセニル、等のアリール基を挙げることができる。これらのうち、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、シクロプロピル等の炭素数1~4のアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、 $\alpha$ -ナフチル、 $\beta$ -ナフチル等の炭素数6~20のアリール基が好ましい。

【0050】 $R^7$ 、 $R^8$ の別の基としては、(ロ)炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基があげられる。ハロゲン化炭化水素基を構成するハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基としては例えば、ハロゲン原子としてフッ素原子を例にすると、フッ素原子が上記の炭素数1~20の炭化水素基の任意の位置に置換した化合物である。具体的にはフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、プロモメチル、ジプロモメチル、トリプロモメチル、ヨードメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 1, 1-テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ペンタクロロエチル、ペンタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、トリフルオロビニル、1, 1-ジフルオロベンジル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロフェニルエチル、 $o$ -または、 $m$ -または $p$ -フルオロフェニル、 $o$ -または、 $m$ -または $p$ -クロロフェニル、 $o$ -または、 $m$ -または $p$ -プロモフェニル、2, 4-または、3, 5-または、2, 6-または2, 5-ジフルオロフェニル、2, 4-または、3, 5-または、2, 6-または2, 5-ジクロロフェニル、2,

4, 6-トリフルオロフェニル、2, 4, 6-トリクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、4-フルオロナフチル、4-クロロナフチル、2, 4-ジフルオロナフチル、ヘプタフルオロ- $\alpha$ -ナフチル、ヘプタクロロ- $\alpha$ -ナフチル、 $o$ -または、 $m$ -または $p$ -トリフルオロメチルフェニル、 $o$ -または、 $m$ -または $p$ -トリクロロメチルフェニル、2, 4-または、3, 5-または、2, 6-または2, 5-ジ-トリフルオロメチルフェニル、2, 4-または、3, 5-または、2, 6-または2, 5-ジ-トリクロロメチルフェニル、2, 4, 6-トリ-トリフルオロメチルフェニル、4-トリフルオロメチルナフチル、4-トリクロロメチルナフチル、2, 4-ジ-トリフルオロメチルナフチル基等が挙げられる。これらのうちフッ素化炭化水素基、または塩素化炭化水素基が好ましく、 $o$ -または、 $m$ -または $p$ -フルオロフェニル基、あるいは $o$ -または、 $m$ -または $p$ -クロロフェニル基、あるいは $o$ -または、 $m$ -または $p$ -トリフルオロメチルフェニル基が特に好ましい。酸素含有炭化水素基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシ、エトキシエチル、フリル、メトキシフェニル、メチルセロソルブ基等が例示される。また、窒素含有炭化水素基としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ピリジル、インドリル、カルバゾリル、ジメチルアミノフェニル、キノリル基等が例示される。また燐含有炭化水素基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノ、ジメチルフォスフィノエチル基等が例示される。

【0051】 $m$ 、 $n$ はそれぞれ独立に0~20の整数を示す。好ましくは、 $m$ 、 $n$ が0~5である。ここで $m$ または $n$ が、または $m$ と $n$ 両方が2~20の整数であるときは、複数の基 $R^7$  ( $R^8$ )は互いに同一でも異なっても構わない。また、 $m$ 、 $n$ 、が2以上の時、これらの基が連結して新たな環構造を作っても良い。 $Q$ は二つの五員環を結合する、少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するアルキレン基、または少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するシリレン基または少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するゲルミレン基を示す。炭化水素基を含有する架橋基としては、 $Q$ の具体例としては、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、1, 2-エチレン、1, 3-トリメチレン、1, 4-テトラメチレン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン等のアルキレン基；(メチル)(フェニル)メチレン、ジフェニルメチレン等のアリールアルキレン基；シリレン基；メチル

シリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ（*n*-プロピル）シリレン、ジ（*i*-プロピル）シリレン、ジ（シクロヘキシル）シリレン等のアルキルシリレン基、メチル（フェニル）シリレン、メチル（トリル）シリレン等の（アルキル）（アリール）シリレン基；ジフェニルシリレン等のアリールシリレン基；テトラメチルジシリレン等のアルキルオリゴシリレン基；ゲルミレン基；上記の2価の炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基のケイ素をゲルマニウムに置換したアルキルゲルミレン基；（アルキル）（アリール）ゲルミレン基；アリールゲルミレン基などを挙げることができる。これらの中では、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基、または、炭素数1～20の炭化水素基を有するゲルミレン基が好ましく、アルキルシリレン基、（アルキル）（アリール）シリレン基またはアリールシリレン基が特に好ましい。ハロゲン化炭化水素基を構成するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。具体的には、（フルオロメチル）メチルメチレン、（ジフルオロメチル）メチルメチレン、（トリフルオロメチル）メチルメチレン、（4-フルオロフェニル）メチルメチレン、ジトリフルオロメチルメチレン、1, 2-ジトリフルオロメチルエチレン、（フルオロメチル）メチルシリレン、（クロロメチル）メチルシリレン、ジ（クロロメチル）シリレン、ジ（トリフルオロメチル）シリレン、（1, 1, 1-トリフルオロプロピル）メチルシリレン、（2-フルオロフェニル）メチルシリレン、（3-フルオロフェニル）メチルシリレン、（4-フルオロフェニル）メチルシリレン、（2-クロロフェニル）メチルシリレン、（3-クロロフェニル）メチルシリレン、（4-クロロフェニル）メチルシリレン、（2-トリフルオロメチルフェニル）メチルシリレン、（3-トリフルオロメチルフェニル）メチルシリレン、（3-トリフルオロメチルフェニル）メチルシリレン、（4-トリフルオロメチルフェニル）メチルシリレン、（3, 5-ジフルオロフェニル）メチルシリレン、（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）メチルシリレン、（4-フルオロフェニル）エチルシリレン、（4-クロロフェニル）エチルシリレン、（4-フルオロフェニル）（クロロメチル）シリレン、ジ（4-フルオロフェニル）シリレン、ジ（4-クロロフェニル）シリレン、および上記シリレン基のケイ素をゲルマニウムに代わったゲルミレン基等を挙げることができる。

【0052】酸素含有炭化水素基を有する架橋基としては、フェノキシメチルシリレン、メトキシフェニルメチ

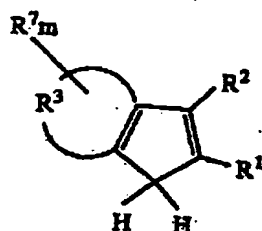
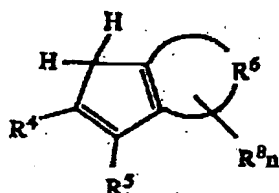
ルシリレン、エトキシエチルメチルシリレン、ジメトキシフェニルシリレン、ジエトキシエチルシリレン基や、各種置換ゲルミレン基が例示される。窒素含有炭化水素基含有架橋基としては、ジエチルアミノエチルメチルシリレン、ジメチルアミノフェニルメチルシリレン、ジピリジルシリレン、等が例示される。燐含有炭化水素基含有架橋基としては、ジフェニルフォスフィノエチルメチルシリレン、ビス（ジメチルフォスフィノメチル）シリレン基等が例示される。

10 【0053】XおよびYはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～20の酸素含有炭化水素基、アミノ基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基を示し、具体的には水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；前記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>と同様の炭素数1～20の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、シクロプロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリロキシ基、フェニルメトキシ、ナフチルメトキシ等のアリールアルコキシ基などの炭素数1～20の酸素含有炭化水素基；アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ等のアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ等のアリールアミノ基、（メチル）（フェニル）アミノ等の（アルキル）（アリール）アミノ基などの炭素数1～20の窒素含有炭化水素基を挙げることができる。これらのうち、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基が好ましく、さらにはハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基が好ましく、特に塩素原子、メチル基、*i*-ブチル基、フェニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が好ましい。

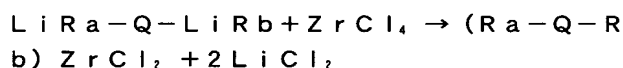
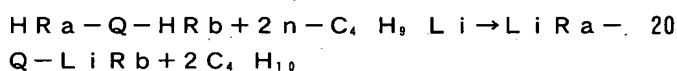
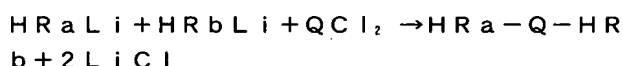
【0054】Mは周期律表3～6族遷移金属を示し、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムの4族遷移金属、さらに好ましくはジルコニウム、ハフニウムである。本発明に係わる一般式〔1〕で表される遷移金属化合物は、置換基ないし結合の形成に関して合目的な任意の方法によって合成することができる。代表的な合成経路は下記の通りである。なお、H<sub>2</sub>R<sub>a</sub>、H<sub>2</sub>R<sub>b</sub>はそれぞれ下記のような構造を示す。

【0055】

【化14】

(H<sub>2</sub>R<sub>a</sub>)(H<sub>2</sub>R<sub>b</sub>)(R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>、nおよびmは先述と同じ)

【0056】



【0057】また、上記H R a L i、H R b L iの如きシクロペンタジエニル化合物の金属塩の生成は、例えば、ヨーロッパ特許第697418号公報に記載のように、アルキル基やアリール基などの付加反応を伴うような方法で合成しても構わない。具体的には、不活性溶媒中で、アルキルリチウム化合物、アリールリチウム化合物とアズレン化合物を反応させてジヒドロアズレニル化合物のリチウム塩を生成させる。アルキルリチウム化合物としては、メチルリチウム、i-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム等が使用され、アリールリチウム化合物としてはフェニルリチウム、p-クロロフェニルリチウム、p-フルオロフェニルリチウム、p-トリフルオロメチルフェニルリチウム、ナフチルリチウム等が使用される。また、不活性溶媒としては、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン又はこれらの混合溶媒などが使用される。

【0058】本発明に係わる上記一般式〔1〕で表される遷移金属化合物の非限定的な例として下記のことを挙げるができる。なお、これらの化合物は単に化学的名称のみで指称されているが、その立体構造は本発明という非対称性を持つ化合物と対称性を持つ化合物の双方を意味する。

(1) ジクロロジメチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-フェニル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(2) ジクロロフェニルメチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-フェニル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(3) ジクロロ(4-クロロフェニル)メチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-フェニル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(4) ジクロロジ(クロロメチル)シリレンビス(2-イソプロピル-4-フェニル4 Hアズレニル) ジルコニウムジクロリド

(5) ジクロロジメチルシリレンビス(2-シクロペンチル-4-フェニル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(6) (4-フルオロフェニル)メチルシリレンビス(2-シクロペンチル-4-フェニル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(7) ジクロロジメチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-ナフチル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(8) ジクロロ(クロロメチル)メチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-ナフチル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(9) ジクロロ(4-フルオロフェニル)メチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-ナフチル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(10) ジクロロ(4-クロロフェニル)メチルシリレンビス(2, イソプロピル, 8-メチル-4-フェニル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(11) ジクロロジメチルシリレンビス(2-シクロプロピル, 4-フェニル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(12) ジクロロジメチルシリレンビス(2-シクロブチル, 4-フェニル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(13) ジクロロジメチルシリレンビス(2-イソプロピル, 4-ナフチル, 4 Hアズレニル) ジルコニウム

(14) ジクロロジメチルシリレンビス(2-イソプロピル, 4-アントラセニル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(15) ジクロロジエチルシリレンビス(2-イソプロピル, 4-フェニル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(16) ジクロロフェニルメチルシリレンビス(2-イソプロピル, 4-フェニル4 Hアズレニル) ジルコニウム

(17) ジクロロ, 1, 2-エチレンビス(2-イソ

ロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム  
 (18) ジクロロ、2、3-ブチレンビス(2-イソプロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム  
 (19) ジクロロ、イソプロピルピリデンビス(2-イソプロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム  
 (20) ジメチル、ジメチルシリレンビス(2-シクロプロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム  
 (21) ジベンジル、ジメチルシリレンビス(2-シクロプロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

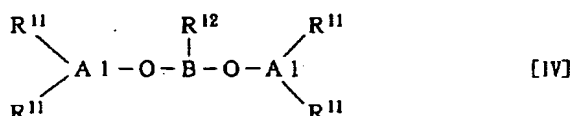
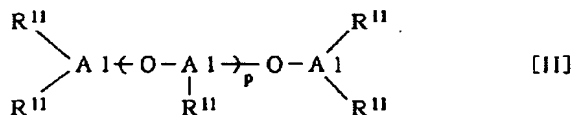
【0059】また、上記のような化合物の、上記一般式【I】におけるX、Y部分をなすジクロリドの一方あるいは両方が水素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、フェニル基、フルオロフェニル基、ベンジル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代わった化合物も例示することができる。また先に例示した化合物の中心金属がジルコニウムの代わりに、イットリウム、ランタン、スカンジウム、チタン、ハフニウム、タンタル、ニオブ、バナジウム、タングステン、モリブデンに変わった化合物も例示することができる。

#### 【0060】触媒成分(B)

触媒成分(B)は、[(B)-1] アルミニウムオキシ化合物、[(B)-2] 触媒成分(A)と反応して触媒成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸、[(B)-3] 珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩である。ルイス酸のあるものは、「触媒成分(A)と反応して触媒成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」として捉えることもできる。従って、「ルイス酸」および「触媒成分(A)と反応して触媒成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」の両者に属する化合物は、いずれか一方に属するものと解することとする。成分[(B)-1] アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には下記的一般式【II】、【III】または【IV】であらわされる化合物が挙げられる。

#### 【0061】

##### 【化15】



【0062】上記の各一般式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は水素原子、炭化水素残基またはハロゲン化炭化水素基、好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~6の炭化水素残基を示す。また複数ある $R^{11}$ は各々、同一でも異なってもよい。pは0~40、好ましくは2~30の整数を示す。一般式【II】および【III】の化合物は、アルモキサンとも呼ばれる化合物であって、一種類のトリアルキルアルミニウム、または二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる。具体的には、(a) 一種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られるメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、プロピルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、(b) 二種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られるメチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン等が例示される。これらの中では、メチルアルモキサンおよびメチルイソブチルアルモキサンが好ましい。

【0063】上記のアルモキサンは、各群内および各群間で複数種併用することも可能である。上記のアルモキサンは公知の様々な条件下に調製することができる。具体的には以下の様な方法が例示できる。

(a) トリアルキルアルミニウムをトルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法

(b) トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と反応させる方法

(c) トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含浸させた水分とを反応させる方法

(d) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、トルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法

(e) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムと水和物、と加熱反応させる方法

(f) シリカゲル等に水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムで処理した後、トリメチルアルミニウムで追加処理する方法

(g) メチルアルモキサンおよびイソブチルアルモキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合し、加熱反応させる方法

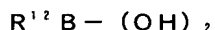
(h) ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒に硫酸銅5水塩などの結晶水を有する塩を入れ、-40~40℃位の温度条件下トリメチルアルミニウムと反応させる方法

【0064】反応に使用される水の量は、トリメチルアルミニウムに対してモル比で通常0.5~1.5である。上記の方法で得られたメチルアルモキサンは、線状または環状の有機アルミニウムの重合体である。一般式

〔IV〕であらわされる化合物は、一種類のトリアルキルアルミニウム、または二種類以上のトリアルキルアルミニウムと、下記一般式〔V〕であらわされる（アルキル）ボロン酸との10:1～1:1（モル比）の反応により得ることができる。一般式〔V〕中、 $R^{12}$ は水素原子炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6の炭化水素残基またはハロゲン化炭化水素基を示す。

【0065】

【化16】



〔V〕

【0066】具体的には以下のような反応生成物が例示できる。

(a) トリメチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1の反応物

(b) トリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1反応物

(c) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の1:1:1反応物

(d) トリメチルアルミニウムとエチルボロン酸の2:1反応物

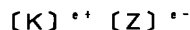
(e) トリエチルアルミニウムとブチルボロン酸の2:1反応物

また、成分〔(B)-2〕の成分(A)と反応して成分

(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物としては、一般式〔VI〕であらわされる化合物が挙げられる。

【0067】

【化17】



〔VI〕

【0068】一般式〔VI〕中、Kはイオン性のカチオン成分であって、例えばカルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン等が挙げられる。また、それ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。上記のカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウム、トリ（メチルフェニル）ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、ピリリウム、および銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。

【0069】上記の一般式〔VI〕におけるZはイオン性のアニオン成分であり、成分(A)が変換されたカチオ

ン種に対して対アニオンとなる成分（一般には非配位の成分）である。Zとしては、例えば、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオンなどが挙げられ、具体的には次の化合物が挙げられる。

【0070】(a) テトラフェニルホウ素、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(3, 5-ジ(t-ブチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素など

(b) テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(t-ブチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウムなど

(c) テトラフェニルガリウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(t-ブチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウムなど

(d) テトラフェニルリン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)リンなど (e) テトラフェニルヒ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ヒ素など (f) テトラフェニルアンチモン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アンチモンなど

(g) デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等

【0071】また、ルイス酸、特に触媒成分(A)をカチオンに変換可能なルイス酸、としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物、固体酸、あるいはイオン交換性層状珪酸塩等が例示され、その具体例としては次の化合物が挙げられる。

(a) トリフェニルホウ素、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素等の有機ホウ素化合物

(b) 塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等の金属ハロゲン化合物

(c) シリカーアルミナ、アルミナ等の固体酸、成分〔(B)-3〕イオン交換性層状化合物としては、六方最密パッキング型、アンチモン型、CdCl<sub>2</sub>型、

CdI<sub>2</sub> 型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物が挙げられ、その具体例としては、 $\alpha$ -Zr(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O、 $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\alpha$ -Zr(KPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O、 $\alpha$ -Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\alpha$ -Ti(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O、 $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O、 $\gamma$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Ti(NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O等の多価金属の結晶性酸性塩があげられる。

【0072】上記のイオン性交換性層状化合物は、必要に応じて塩類処理および／または酸処理を行って使用してもよい。塩類処理も酸処理も施されていない状態の、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能である。

【0073】無機珪酸塩としては、粘土、粘土鉱物、ゼオライト、珪藻土等が挙げられる。これらは、合成品を使用してもよいし、天然に産出する鉱物を使用してもよい。粘土、粘土鉱物の具体例としては、アロフェン等のアロフェン族、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、パーミキュライト等のパーミキュライト鉱物、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母鉱物、アタパルジャイト、セピオライト、パイゴルスカイト、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、ヒシングル石、パイロフィライト、リョクデイ石群等が挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。また、人工合成物としては、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サボナイト、合成テニオライト等が挙げられる。

【0074】上記の無機珪酸塩の中では、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、パーミキュライト等のパーミキュライト鉱物、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サボナイト、合成テニオライトが好ましく、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、パーミキュライト等のパーミキュライト鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サボナイト、合成テニオライトが更に好ましい。これらは特に処理を行うことなくそのまま使用してもよいし、ボールミル、ふるいわけ、等の処理を行った後に使用してもよい。また単独で用いても、2種以上を混合して使

用してもよい。

【0075】上記のイオン交換性層状化合物および無機珪酸塩は、塩類処理および／または酸処理によって、固体の酸強度を変えることができる。また塩類処理は、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成することにより、表面積や層間距離を変えることができる。即ち、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることができる。

【0076】上記の前処理を行っていない化合物において含有される交換可能な金属の陽イオン40%以上、好ましくは60%以上を、次に示す塩類および／または酸より解離した陽イオンとイオン交換することが好ましい。上記のイオン交換に使用する塩類は、1～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは1～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸からなる群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物であり、更に好ましくは2～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、Cl、Br、I、F、PO<sub>4</sub>、SO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、CO<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ClO<sub>4</sub>、OOCCH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>、OCl<sub>2</sub>、O(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、O(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、O(SO<sub>4</sub>)、OH、O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、OCl<sub>3</sub>、OOCCH<sub>3</sub>、OOCCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>およびC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>からなる群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物である。また、これら塩類は2種以上、同時に使用してもよい。

【0077】上記のイオン交換に使用する酸は、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸から選択され、2種以上、同時に使用してもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる方法としては、塩類処理を行った後に酸処理を行う方法、酸処理を行った後に塩類処理を行う方法、塩類処理と酸処理を同時に行う方法がある。なお、酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造のAl、Fe、Mg、Li等の陽イオンの一部を溶出させる効果がある。

【0078】塩類および酸による処理条件は、特に制限されないが、通常、塩類および酸濃度は、0.1～30重量%、処理温度は室温～使用溶媒の沸点、処理時間は5分～24時間の条件を選択し、被処理化合物の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は一般的には水溶液で用い使用される。上記の塩類処理および／または酸処理を行う場合、処理前、処理間、処理後に粉碎や造粒等で形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理や有機物処理等の他の化学処理を併用してもよい。このようにして得られる成分④としては、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上、特に0.3～5cc/g



のものが好ましい。斯かる成分〔(B)-3〕は、通常、吸着水および層間水を含まれむ。ここで、吸着水とは、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩の表面あるいは結晶破面に吸着された水で、層間水は結晶の層間に存在する水である。

【0079】本発明において、成分〔(B)-3〕は、上記のような吸着水および層間水を除去してから用いることが好ましい。脱水方法は特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水等の方法が使用される。加熱温度は、層間水が残存しない様な温度範囲とされ、通常100℃以上、好ましくは150℃以上とされるが、構造破壊を生じるような高温条件は好ましくない。加熱時間は、0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。その際、脱水乾燥した後の成分〔(B)-3〕の水分含有量は、温度200℃、圧力1mmHgの条件下で2時間脱水した場合の水分含有量を0重量%としたとき、3重量%以下であることが好ましい。本発明においては、脱水されて水分含有率が3重量%以下に調整された成分

〔(B)-3〕を用いる場合は、必須成分(A)および後述する任意成分(D)と接触する際にも、同様の水分含有率を保つように取り扱われることが重要である。

#### 【0080】任意成分(C)

任意成分(C)としての微粒子担体は、無機または有機の化合物から成り、通常5μから5mm、好ましくは10μ~2mmの粒径を有する顆粒状ないしは微粒子状の担体である。上記の無機担体としては、例えば、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、等の酸化物、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO等の複合酸化物等が挙げられる。

【0081】上記の有機担体としては、例えば、エチレン、プロピレン1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、等の炭素数2~14のα-オレフィンの(共)重合体、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和炭化水素の(共)重合体等から成る多孔質ポリマーの微粒子担体が挙げられる。これらの比表面積は20~1000m<sup>2</sup>/g、好ましくは50~700m<sup>2</sup>/gであり、細孔容積は0.1cm<sup>3</sup>/g以上、好ましくは0.3cm<sup>3</sup>/g、さらに好ましくは0.8cm<sup>3</sup>/g以上である。

#### 【0082】成分(D)

任意成分(D)としての、有機アルミニウム化合物の一例は、次の一般式[VII]で表される。

#### 【0083】

#### 【化18】



【0084】一般式[VII]中、R<sup>1</sup>は炭素数1から20の炭化水素基、Pは水素、ハロゲン、アルコキシ基を

示し、aは0より大きく3以下の整数を示す。一般式[VII]で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノメトキシド等のハロゲン又はアルコキシ含有アルキルアルミニウムが挙げられる。これらの中ではトリアルキルアルミニウムが好ましい。また本発明における触媒においては、成分(D)としてメチルアルミノキサン等のアルミノキサン類等も使用できる。

【0085】本発明におけるオレフィン重合用触媒は、微粒子担体以外の任意成分として、例えば、H<sub>2</sub>O、メタノール、エタノール、ブタノール等の活性水素含有化合物、エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物、ホウ酸フェニル、ジメチルメトキシアルミニウム、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシ含有化合物を含むことが出来る。

【0086】本発明におけるオレフィン重合用触媒において、アルミニウムオキシ化合物、触媒成分(A)と反応して触媒成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩は触媒成分(B)としてそれぞれ単独に使用される他、これら3成分を適宜組み合わせて使用することが出来る。また、上記の低級アルキルアルミニウム、ハロゲン含有アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムヒドリド、アルコキシ含有アルキルアルミニウム、アリーールオキシ含有アルキルアルミニウムの1種または2種以上は、任意成分ではあるが、アルミニウムオキシ化合物、イオン性化合物またはルイス酸と併用してオレフィン重合用触媒中に含有させることが好ましい。

【0087】本発明におけるオレフィン重合触媒は、重合槽の内外において、重合させるべきモノマーの存在下あるいは非存在下、上記の成分(A)および成分(B)を、接触させることにより調製することができる。すなわち、成分(A)および成分(B)と必要に応じて成分(D)等を重合槽に別々に導入してもよいし、成分(A)および成分(B)を予め接触させた後に重合槽に導入してもよい。また、成分(A)および成分(B)の混合物を成分(C)に含浸させた後に重合槽に導入してもよい。また、成分(A)、成分(B)、成分(D)を同時に接触させてから用いても良いし、各成分を逐次的に反応させても良い。

【0088】上記の各成分の接触は、窒素等の不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行ってもよい。接触温度は、-20℃から溶媒の沸点の間で行い、特に0℃から溶媒の沸点の間で行うのが好ましい。この様にして調

製された触媒は、調製後に洗浄せずに使用してもよく、また洗浄した後に用いてもよい。更には、調製後に必要に応じて新たな成分を組み合わせ用いてもよい。

【0089】また、成分(A)、成分(B)および成分(C)あるいは成分(D)を予め接触させる際、重合させるべきモノマーを存在させて $\alpha$ -オレフィンの一部を重合させる、いわゆる予備重合を行うことも出来る。すなわち、重合前に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレン等のオレフィンを予備的に重合し、必要に応じて洗浄した予備重合生成物を触媒として用いることもできる。

【0090】この予備的な重合は不活性溶媒中で穏和な条件で行うことが好ましく、固体触媒1gあたり、0.01~1000g、好ましくは0.1~100gの重合体が生成するように行うことが望ましい。成分(A)および成分(B)の使用量は任意である。例えば溶媒重合の場合、成分(A)の使用量は遷移金属原子として $10^{-7}$ ~ $10^{-2}$ ミリモル/リットル、さらには $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ ミリモル/リットル、の範囲内が好ましい。アルミニウムオキシ化合物の場合A1/遷移金属のモル比は通常10~100,000、好ましくは100~20,000、更に好ましくは100~10,000の範囲とされる。一方、成分(B)としてイオン性化合物あるいはルイス酸を用いた場合は、遷移金属に対するこれらのモル比は通常0.1~1,000、好ましくは0.5~100、さらに好ましくは1~50の範囲とされる。

【0091】また、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩と、任意成分(D)の有機アルミニウム化合物を使用する場合も、他の成分(B)と同様に扱うことが出来る。接触方法は、特に限定されないが、次のような方法を例示することができる。

- 成分(A)と成分[(B)-3]を接触させる。
  - 成分(A)と成分[(B)-3]を接触させた後に成分(D)を添加する。
  - 成分(A)と成分(D)を接触させた後に成分[(B)-3]を添加する。
  - 成分[(B)-3]と成分(D)を接触させた後に成分(A)を添加する。
- そのほか、三成分を同時に接触させてもよい。

【0092】上記の各成分の接触に際し、任意成分(C)である微粒子担体を共存させてもよく、上記の各成分の接触の後に微粒子担体と接触させてもよい。上記の各成分の使用量は、成分[(B)-3]1gあたり成分(A)は、通常0.0001~10mmol、好ましくは0.001~5mmolであり、成分(D)が0.01~10,000mmol、好ましくは0.1~100mmolである。また、成分(A)中の遷移金属と成分(D)中のアルミニウムの原子比は、通常1:0.0

1~1,000,000、好ましくは1:0.1~100,000である。このようにして調製された触媒は、調製後に洗浄せずに使用してもよく、また洗浄した後に用いてもよい。また、必要に応じて新たに成分(D)を組み合わせ使用してもよい。この際に用いられる成分(D)の量は、成分(A)中の遷移金属に対する成分(D)中のアルミニウムの原子比で1:0~10,000になるように選ばれる。

【0093】重合の前に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレン等のオレフィンを予備的に重合し、必要に応じて洗浄したものを触媒として用いることもできる。この予備的な重合は不活性溶媒中で穏和な条件で行うことが好ましく、固体触媒1gあたり、0.01~1,000g、好ましくは0.1~100gの重合体が生成するように行うことが望ましい。

【0094】次に、本発明に係わるプロピレン重合体の製造方法について説明する。本発明においては、前述の触媒と $\alpha$ -オレフィンとを接触させて重合または共重合を行う。本発明における触媒は、溶媒を使用する溶媒重合に適用される他、実質的に溶媒を使用しない液相無溶媒重合、気相重合、熔融重合にも適用される。また、重合方式は、連続重合および回分式重合のいずれであってもよい。

【0095】溶媒重合における溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の不活性な飽和脂肪酸または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が使用される。重合温度は、通常-78~250℃、好ましくは-20~100℃とされる。本発明の特徴を有する重合体が得られる限りに置いては重合法に制限はない。反応系のオレフィン圧は、特に制限されないが、好ましくは常圧から2000kg·f/cm<sup>2</sup>、更に好ましくは常圧から50kg/cm<sup>2</sup>·Gの範囲とされる。また、例えば、温度や圧力の選定または水素の導入などの公知の手段により分子量調節できる。

【0096】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例において、触媒合成工程および重合工程は、全て精製窒素雰囲気下で行い、溶媒は、MS-4Aで脱水した後に精製窒素でバブリングして脱気して使用した。

(1) MFRの測定: ポリマー6gに熱安定剤(BHT)のアセトン溶液(0.6重量%)6gを添加した。次いで上記ポリマーを乾燥した後、メルトインデクサー(230℃)に充填し、2.16Kg荷重の条件下に5分間放置した。その後、ポリマーの押し出し量を測定し、10分間当たりの量に換算し、MFRの値とした。

(2) 分子量分布の測定: GPCにより得られた重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) (何れもポリプロピレン換算値) の比 (Q 値) により決定した。GPC 装置は、Waters 社製「150CV型」を使用した。溶媒はオルトジクロロベンゼンを使用し、測定温度は 135℃とした。

【0097】(3) 融点の測定: DSC (デュボン社製「TA2000型」) を使用し、10℃/分で 20~200℃までの昇降温を 1 回行った後の 2 回目の昇温時の測定により求めた。

(4) ポリマーの<sup>13</sup>C-NMR、<sup>1</sup>H-NMRの測定  
ポリマー (MK-3-93) の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルは 10mmφ NMR用測定用サンプル管の中で 100mg の試料を o-ジクロロベンゼン約 2.0ml にロック溶媒である重水素化ベンゼン約 0.5ml を加えた溶媒中で完全に溶解させた後、130℃でプロトン完全デカップリング法で測定した。測定条件は、フリップアングル 65°、パルス間隔 5T<sub>1</sub> 以上 (T<sub>1</sub> はメチル基のスピン格子緩和時間のうち最長の値) を選択した。プロピレン重合体においてメチレン基およびメチン基の T<sub>1</sub> はメチル基より短いので、この測定条件では全ての炭素の磁化の回復は 99% 以上である。<sup>1</sup>H-NMR も同じように調製した試料を使い測定した。

【0098】<sup>13</sup>C-NMR 化学シフトは頭-尾結合シメチル基の分岐の方向が同一であるプロピレン単位 5 連鎖の第 3 単位目のメチル基を 21.8ppm として設定し、他の炭素ピークの化学シフトはこれを基準とした。この基準による化学シフトはテトラメチルシランの信号を 0.0ppm とした基準による値、およびヘキサメチルジシロキサンを 2.0ppm とした基準による値にほぼ一致する。<sup>1</sup>H-NMR 化学シフトは o-ジクロロベンゼンの高磁場側の信号を 6.94ppm として設定し、他の水素ピークの化学シフトはこれを基準とした。

#### 【0099】実施例-1

##### Hf/粘土の重合データ

##### (1) 粘土鉱物の化学処理

硫酸 10g と脱塩水 90ml から成る希硫酸に 10g のモンモリロナイト (クニミネ工業社製「クニピア F」) を分散させ、沸点まで昇温した後に 6 時間攪拌処理した。その後、回収したモンモリロナイトを脱塩水で十分洗浄し、予備乾燥した後に 200℃で 2 時間乾燥し、化学処理された粘土鉱物が得られた。この化学処理されたモンモリロナイト 200mg に、濃度が 0.4mol/ml のトリエチルアルミニウムのトルエン溶液 0.8ml を加え、室温で 1 時間攪拌した。その後トルエンで洗浄し、33mg 粘土鉱物/ml トルエンのスラリーとした。

##### 【0100】(2) プロピレンの重合

内容積 1L の攪拌式オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウム (東ソー・アクゾ社製) 0.25mmol

(Al 原子換算) を導入した。一方、破裂板付き触媒フィーダーにジクロロジメチルシランジイルビス (2-イソプロピル、4-フェニル 4Hアズレニル) ハフニウム

1.4mg をトルエンで希釈して導入し、更に実施例 1 (1) で得られたトリエチルアルミニウム処理したモンモリロナイトを 50mg 及びトリイソブチルアルミニウム 0.015mmol (Al 原子換算) を導入した。その後、オートクレーブにプロピレン 700ml を導入し、室温で破裂板をカットし、80℃に昇温した後、1 時間重合を行った。その結果、16.5g のポリマーが得られた。錯体活性は  $1.4 \times 10^4$  g-ポリマー/g-錯体、触媒活性は  $0.3 \times 10^3$  g-ポリマー/g-触媒、ポリマーの MFR は 312 (g/10 分)、融点は 156.6℃、 $M_w$  は  $0.93 \times 10^5$ 、Q は 2.6 であった。ポリマーの [mrrm] は 6.5 モル%、2,1-結合は検出されず、1,3-結合が 0.05 モル% であった。末端は、

$$[1-Pr-\Delta] = 0.014 \text{ モル\%}$$

$$[i-Bu-\Delta] = 0.024 \text{ モル\%}$$

$$[1-Pr-\Delta]_{\text{ss}} = 17.7 \text{ モル\%}$$

$$[i-Bu-\Delta]_{\text{ss}} = 31.0 \text{ モル\%}$$

$$[1-Pr-\Delta] / [i-Bu-\Delta] = 36.4 / 63.6$$

##### 【0101】実施例-2

##### Hf/MAO 低圧の重合データ

内容積 1L の攪拌式オートクレーブ中に、トルエン 200ml を導入し、40℃に昇温、メチルアルモキサン (東ソー・アクゾ社製、MAO) 38mmol (Al 原子換算) 続けてプロピレンを導入した後 50℃に昇温し、プロピレン圧を 1Kg/cm<sup>2</sup> に保つ。一方破裂板付き触媒フィーダーに、ジクロロジメチルシランジイルビス (2-イソプロピル、4-フェニル 4Hアズレニル) ハフニウム 6mg をトルエンで希釈して導入し、破裂板をカットし、圧を保ちながら 4 時間の重合操作を行った。この結果、9.2g のポリマーが得られた。錯体活性は  $1.0 \times 10^2$  g-ポリマー/g-錯体、融点は 114.2℃、 $M_w$  は  $< 5.6 \times 10^3$  であった。

$$[mrrm] = 7.0 \text{ モル\%}, 2,1\text{-結合および} 1,3\text{-結合は検出されなかった。}$$

$$[1-Pr-\Delta] = 0.52 \text{ モル\%}$$

$$[i-Bu-\Delta] = 0.89 \text{ モル\%}$$

$$[1-Pr-\Delta]_{\text{ss}} = 24.5 \text{ モル\%}$$

$$[i-Bu-\Delta]_{\text{ss}} = 42.2 \text{ モル\%}$$

$$[1-Pr-\Delta] / [i-Bu-\Delta] = 36.7 / 63.3$$

##### 【0102】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、アイソタクチックトリアッド分率が高く、特定の構造の末端ビニルを有する重合体を提供するものである。斯かる特徴を有するプロピレン重合体は剛性、耐熱性、成形性、光沢

10

20

30

40

50

に優れるにもかかわらず、オレフィン触媒に対する重合性が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 発明の理解を助けるためのフローチャート図。

【図 1】

